



Etude thermodynamique de la sorption de l'uranyle sur la monazite et la magnétite

Olivia Gandois Felix

► To cite this version:

Olivia Gandois Felix. Etude thermodynamique de la sorption de l'uranyle sur la monazite et la magnétite. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112134 . tel-00737326

HAL Id: tel-00737326

<https://theses.hal.science/tel-00737326>

Submitted on 1 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



10 Juillet 2012

IPNO-T-XX-XX

Thèse

Présentée par

FELIX Olivia

*Pour obtenir le grade de Docteur en Sciences
De l'Université Paris Sud*

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA SORPTION DE
L'URANYLE SUR LA MONAZITE ET LA MAGNETITE

Université Paris-Sud 11

UFR scientifique d'Orsay

Institut de Physique Nucléaire d'Orsay

THESE PRESENTEE PAR

Olivia FELIX

Pour obtenir le grade de Docteur en Sciences
de l'université Paris-Sud

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA SORPTION DE
L'URANYLE SUR LA MONAZITE ET LA MAGNETITE

Soutenue devant une commission d'examen constituée de :

Dr Marie-Christine CHARBONNEL

Dr Romuald DROT

Dr Grégory LEFEVRE

Dr Carine MANSOUR

Pr Nicolas MARMIER

Pr Eric SIMONI

Rapporteur

Directeur de Thèse

Examineur

Examineur

Rapporteur

Examineur

REMERCIEMENTS

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Eric SIMONI pour m'avoir accueillie dans le groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire et pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Romuald DROT d'avoir accepté d'encadrer ce travail. Je le remercie d'avoir partagé ses connaissances scientifiques, de m'avoir conseillée et guidée tout au long de ma thèse.

Mes remerciements vont aussi à Marie-Christine CHARBONNEL et Nicolas MARMIER pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs et à Grégory LEFEVRE et Carine MANSOUR pour avoir bien voulu participer à ce jury en tant qu'examinateurs.

Je remercie également Hubert CATALETTE et Carine MANSOUR d'avoir accepté de collaborer sur ce travail.

Je souhaite également témoigner ma reconnaissance à l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail. Un grand merci à Aurélie JEANSON pour sa contribution aux expériences de calorimétrie, sans toi je n'aurais pas autant de résultats. Merci à Nicole BARRE pour sa gentillesse et ses précieux conseils lors des expériences de SLRT. J'exprime ma gratitude à Cécile BOURRIAUX pour son aide et ses conseils au cours des analyses par chromatographie au site des Renardières d'EDF. Un grand merci à Nicolas CLAVIER pour son accueil et sa précieuse aide pour les analyses RAMAN à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule. Merci à Colette DUMON et Ahmet OZGUMUS. Enfin, merci à Jenna POONOOSAMY, Béatrice GUILHEM et Linhao SUN pour leur contribution à ce travail.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du groupe de Radiochimie : Nicole BARRE, Céline CANNES, Sylvie DELPECH, Claire LE NAOUR, Jérôme ROQUES, Vladimir SLADKOV et Nicole TOURNE. J'adresse ma sympathie à Séna HAMADI pour sa bonne humeur quotidienne ainsi qu'à Samir SAFI pour ses avis tranchés et à Aurélie JEANSON alias "madame ma sœur" pour son calme à toutes épreuves. J'adresse mon amitié à Florence MERCIER pour sa gentillesse et ses conseils.

Je n'oublie pas les post-doc, les thésards et les stagiaires que j'ai eu la joie de côtoyer tout au long de cette thèse. Catherine PIGHINI, Edouard VEILLY, Thu Hang PHAM, Nina HINGANT et Siham SAAD. Je remercie particulièrement Marie-Olga SORNEIN pour son entrain, Mickaël MENDES pour ses blagues et l'attente de ses fameux muffins, un grand merci à Sébastien JASKIEROVICZ qui a su trouver les mots justes et me conseiller quand j'en avais besoin. Merci également à Sébastien LEGUAY, Sarah BAGHDADI, Gaëlle CREFF, Yujia ZHAO ainsi qu'à Sébastien LECTEZ et Marie LUCAS.

Enfin, je remercie mes amis et ma famille qui m'ont toujours soutenue et tout particulièrement mon mari qui a été présent à chaque étape de ce travail et qui en a supporté tous les aspects avec patience et amour. Pour terminer merci à ma fille qui chaque jour m'apporte du bonheur et du réconfort.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Bibliographie	6
Chapitre I : Interface solide-solution aqueuse	9
INTRODUCTION	9
I.1 Choix des matériaux.....	10
I.1.1 Composé d'« intérêt » : la magnétite.....	10
I.1.2 Choix du composé méthodologique	12
I.2 Définition de l'interface solide-liquide	14
I.2.1 Organisation des ions à la surface, mécanisme d'hydratation des oxydes	14
I.2.2 Densité de sites	34
I.3 Réactivité des surfaces minérales vis-à-vis de l'eau	35
CONCLUSION	39
Bibliographie	41
Chapitre II : Synthèse et caractérisation du composé modèle.....	49
INTRODUCTION	49
I.4 Synthèse et caractérisation physico-chimique.....	50
I.4.1 Structure cristallographique.....	50
I.4.2 Synthèse et lavages.....	52
I.4.3 Diffraction des rayons X	53
I.4.4 Détermination de la surface spécifique	54
I.4.5 Dissolution.....	55
I.5 Etude des propriétés acido-basiques de la monazite	56
I.5.1 Détermination du point de charge nulle	57
I.5.2 Mesure des grandeurs thermodynamiques	61
I.5.3 Détermination des constantes d'acidité de la surface.....	75
I.5.4 Discussions	94
CONCLUSION	95
Bibliographie	96
Chapitre III : Sorption de l'uranyle.....	103
INTRODUCTION	103
I.6 Sorption de l'uranyle sur la monazite	104
I.6.1 Etude macroscopique de la sorption.....	104
I.6.2 Etude microscopique : Analyse spectroscopique	121
I.6.3 Détermination expérimentale des enthalpies de sorption.....	140

I.6.4	Modélisation des sauts de sorption.....	147
CONCLUSION	162
I.7	Application à la magnétite : Etude préliminaire.....	164
I.7.1	Caractérisation Physico-chimique	164
I.7.2	Propriétés acido-basiques de la magnétite.....	165
I.7.3	point de charge nulle	165
I.7.4	Détermination expérimentale de l'enthalpie d'hydratation	167
I.7.5	Résumé	168
I.7.6	Etude de la sorption de l'uranyle sur la magnétite.....	169
I.7.7	Résumé	174
CONCLUSION	174
	Bibliographie	176
CONCLUSION GENERALE	185
ANNEXE I : CALORIMETRE DE MELANGE C80	193
ANNEXES II : CELLULE DE MELANGE A RETOURNEMENT	194
ANNEXE III : THERMODYNAMIQUE EN SOLUTION	195
ANNEXE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MAGNETITE	202
	Bibliographie	207

Table des illustrations

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 - Formation des groupements hydroxyles en surface d'un oxyde métallique après immersion. En (a) les ions présents en surface ne voient pas leur coordinence satisfaite. Par mise en contact de la surface avec une solution aqueuse, des molécules d'eau vont s'adsorber (b), puis se dissocier (c) pour conduire à la formation d'une surface uniformément hydroxylée. D'autres molécules d'eau peuvent alors se sorber par liaisons hydrogène sur ces groupements (d) (modèle 2-pK). 18

Figure I-2 – Diagramme de répartition des sites de surface de la magnétite en fonction du pH selon le modèle de Helmholtz. 23

Figure I-3 Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle à capacitance constante, ψ_0 représente le potentiel de surface, σ_0 la charge de surface et σ_d la charge au plan d. 29

Figure I-4 : Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de la couche diffuse, ψ_0 représente le potentiel de surface, σ_0 la charge de surface et σ_d la charge de la couche diffuse. 31

Figure I-5 - Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Stern, ψ_0 représente le potentiel de surface, ψ_β le potentiel au plan β , σ_0 la charge de surface, σ_β la charge au plan β , et σ_d la charge de la couche diffuse. 32

Figure I-6 - Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de la triple couche, ψ_0 représente le potentiel de surface, ψ_β le potentiel au plan β , ψ_d le potentiel au plan d, σ_0 la charge de surface, σ_β la charge au plan β , et σ_d la charge de la couche diffuse. 33

Chapitre II

Figure II-1 : Représentation de la structure cristalline de la monazite (a) ; Représentation de l'environnement de l'atome de lanthane au sein de la monazite (b). 51

Figure II-2 : Diffractogramme de la poudre de LaPO_4 synthétisée. 53

Figure II-3 : Titrages en masse. Evolution du pH en milieu NaClO_4 à 1 M à 25°C (A), NaNO_3 à 80°C (B) et Na_2SO_4 à 80°C (C) lorsque la masse de monazite augmente (m/V représente le rapport entre la masse de monazite et le volume de solution).	59
Figure II-4 : Calorimètre C 80 - Setaram.....	63
Figure II-5 : Enceinte calorimétrique du calorimètre C 80 - Setaram	63
Figure II-6 : Cellule expérimentale de mélange à retournement - Setaram	64
Figure II-7 : Thermogrammes obtenus à 30°C. Evolution du flux de chaleur en fonction du temps au cours de la période de stabilisation. A : lorsqu'aucun phénomène ne perturbe le système; B : lorsque le système est perturbé.....	65
Figure II-8 : Thermogramme obtenu à 30°C. 200 μL et 4 mL d'eau déionisée étant introduits dans les compartiments inférieurs et supérieurs respectivement des cellules de référence et de mesure.....	67
Figure II-9 : Exemples de thermogrammes obtenus à 30°C lorsque le mélange est effectué en permanence.	68
Figure II-10 : Evolution de l'enthalpie d'hydratation de la monazite en fonction du pH en milieu NaClO_4 à 1M. Les segments continus correspondent aux régressions linéaires des points expérimentaux et les segments en pointillés correspondent à l'extrapolation des données expérimentales.....	70
Figure II-11 : Thermogrammes obtenus lors de la mise en contact de la poudre de monazite et de la solution d'électrolyte NaClO_4 à 1M à 30°C. Pour des pH finaux d'environ 1,8; 3,7 et 8,8 à 30°C.....	71
Figure II-12 : Thermogrammes obtenus lors de la mise en contact de la poudre de monazite et de la solution d'électrolyte NaClO_4 à 1 M. Pour un pH final d'environ 3,5 à 30°C, 50°C et 80°C.	72
Figure II-13 : Montage autoclave utilisé pour réaliser les expériences de titrages en température.....	78
Figure II-14 : Courbes de titrages potentiométriques d'une suspension (37,5 g.L^{-1}) de la monazite en milieu NaClO_4 (A), NaNO_3 (B) et Na_2SO_4 (C) à 25°C représentant le nombre de mole d'ions OH^- ajoutés en fonction du nombre d'ions OH^- dosés.	80

Figure II-15 : Courbes de titrages potentiométriques de LaPO_4 aux différentes températures, réalisées sur des suspensions ($m/V = 37,5 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu NaClO_4 à 1 M par ajout de base NaOH à 0,15 M ajustée à 1 M avec NaClO_4 84

Figure II-16 : Courbes de titrages potentiométriques de LaPO_4 aux différentes températures, réalisées sur des suspensions ($m/V = 37,5 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu NaNO_3 à 1 M par ajout de base NaOH à 0,15 M ajustée à 1 M avec NaNO_3 85

Figure II-17 : Courbes de titrages potentiométriques de LaPO_4 aux différentes températures, réalisées sur des suspensions ($m/V = 37,5 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu Na_2SO_4 à 0,33 M par ajout de base NaOH à 1 M. 86

Figure II-18 : Modélisations des courbes de titrages potentiométriques de LaPO_4 ($m/V = 37,5 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu NaClO_4 1 M entre 25°C et 95°C 87

Figure II-19 : Modélisations des courbes de titrages potentiométriques de LaPO_4 ($m/V = 37,5 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu NaNO_3 1 M à 25°C 90

Chapitre III

Figure III-1 : Diagrammes de spéciation de l'uranyle en milieu NaClO_4 à force ionique 1 M pour $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 10^{-4} \text{ M}$, avec $[\text{Carbonates dissous}] = 10^{-5} \text{ M}$, aux différentes températures. 109

Figure III-2 : Diagrammes de spéciation de l'uranyle en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M pour $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 10^{-4} \text{ M}$, avec $[\text{Carbonates dissous}] = 10^{-5} \text{ M}$, aux différentes températures. 111

Figure III-3 : Diagrammes de spéciation de l'uranyle en milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M pour $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 10^{-4} \text{ M}$, avec $[\text{Carbonates dissous}] = 10^{-5} \text{ M}$, aux différentes températures. 114

Figure III-4 : Sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu NaClO_4 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées. 119

Figure III-5 : Sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées.....	120
Figure III-6 : Sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées.....	121
Figure III-7 : Dispositif expérimental (four) se trouvant sur le trajet optique du faisceau laser et permettant de réaliser les expériences de spectrofluorimétrie laser en température.....	123
Figure III-8 : Spectres d'émission de l'uranyle sorbé sur LaPO_4 en milieu NaClO_4 à 1 M à différents pH à 25°C	125
Figure III-9 : Spectres d'émission de l'uranyle sorbé sur LaPO_4 en milieu NaNO_3 à 1 M à différents pH à 25°C	131
Figure III-10 : Sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu NaClO_4 et NaNO_3 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées.....	132
Figure III-11 : Spectres d'émission de l'uranyle sorbé sur LaPO_4 en milieu Na_2SO_4 , NaNO_3 et NaClO_4 à force ionique 1 M à 25°C	136
Figure III-12 : Sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu Na_2SO_4 et NaNO_3 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées.....	138
Figure III-13 : Thermogrammes obtenus lors de la mise en contact de 200 mg de monazite et de 4 mL de solution à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M en uranyle et à 1 M en NaClO_4 pour un pH final de 2,5 unités à 30°C , 50°C et 80°C	145
Figure III-14 : Modélisations des sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 (m/V = 20 g.L^{-1}) en milieu NaClO_4 1 M entre 25°C et 95°C	151
Figure III-15 : Modélisations des sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 (m/V = 20 g.L^{-1}) en milieu NaNO_3 1 M entre 25°C et 95°C	158

Figure III-16 : Titration en masse de la magnétite obtenu à 25°C. Evolution du pH en milieu NaClO_4 à 0,1 M lorsque la masse augmente. (m/V représente le rapport entre la masse de magnétite et le volume de solution)..... 166

Figure III-17 : Thermogrammes obtenus lors de la mise en contact de la poudre de magnétite et de la solution d'électrolyte NaClO_4 à 0,1 M à 30°C et à 80°C. Pour un pH final d'environ 4,0. 167

Figure III-18 : Diagrammes de spéciation de l'uranyle en milieu NaClO_4 à force ionique 0,1 M pour $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 10^{-4}$ M, à 25°C et 80°C. (précipitation exclue) 170

Figure III-19 : Sauts de sorption de l'uranyle sur Fe_3O_4 en milieu NaClO_4 à force ionique 0,1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , à 25°C et 80°C. 172

Figure III-20 : Thermogramme obtenu lors de la mise en contact de 200 mg de magnétite et de 4 mL de solution à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M en uranyle et à 0,1 M en NaClO_4 pour un pH final de 4 unités à 30°C 174

Annexes

Figure A-1 : A : Première cellule de mélange à retournement fermée. B : Composition de la première cellule de mélange à retournement 194

Figure A-2 : Données cristallographiques de la magnétite : A : Représentation du réseau cubique faces centrées de la magnétite, B : Présentation des sites cristallographiques occupés par O^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} et les sites vacants..... 203

Figure A-3 : Diffractogramme de la poudre de Fe_3O_4 205

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Point de charge nulle de différents oxydes.....	25
Tableau I-2 : pH de point de charge nulle de différents oxydes.	36
Tableau I-3 : pH de point de charge nulle de la phase rutil de TiO_2	37
Tableau I-4 : pH de point de charge nulle ou point isoélectrique de divers substrats phosphatés à 25°C.....	37
Tableau I-5 : Evolution du pH de point de charge nulle de la phase rutil de TiO_2 en fonction de la température en milieu NaCl.	38
Tableau I-6 : Evolution du pH de point de charge nulle de la magnétite en fonction de la température déterminé par titrage en masse en milieu $\text{KCl } 10^{-2} \text{ M}$	39

Chapitre II

Tableau II-1 : Paramètres cristallographiques de LaPO_4	51
Tableau II-2 : pK associés à l'équilibre de solubilité ($\text{LaPO}_4 \leftrightarrow \text{La}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$) et solubilité de LaPO_4 disponibles dans la littérature à 25°C.....	56
Tableau II-3 : Logarithmes de la constante de déprotonation K_i , concentration en site C_i , pour les deux sites de surface de LaPO_4 , valeurs de la capacitance et qualité de l'ajustement (WSOS/DF) obtenus par modélisation des courbes de titrages potentiométriques des suspensions ($m/V = 37,5 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu NaClO_4 à 1 M.....	88
Tableau II-4 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H$) et d'entropie ($\Delta_r S$) obtenues par modélisation des données des titrages potentiométriques.....	89

Chapitre III

Tableau III-1 : Equilibres pris en compte pour le calcul de la concentration totale en carbonates dissous entre 25°C et 95°C en milieu NaClO_4 , NaNO_3 et Na_2SO_4 à force ionique 1 M 108

Tableau III-2 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés à la formation des principales espèces de l'uranyle formées en milieu NaClO_4 à force ionique 1 M 110

Tableau III-3 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés à la formation des principales espèces de l'uranyle formées en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M 112

Tableau III-4 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés à la formation des principales espèces de l'uranyle formées en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M 113

Tableau III-5 : Temps de vie ($\pm 10\%$) de l'uranyle pour les échantillons sorbés sur LaPO_4 en milieu NaClO_4 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées..... 126

Tableau III-6 : Temps de vie ($\pm 10\%$) de l'uranyle pour les échantillons sorbés sur LaPO_4 en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées..... 130

Tableau III-7 : Entités formées à la surface de la monazite au cours des expériences de sorption de l'uranyle en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M. 135

Tableau III-8 : Temps de vie ($\pm 10\%$) de l'uranyle pour les échantillons sorbés sur LaPO_4 en milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées..... 137

Tableau III-9 : Enthalpies "brutes" déterminées par des expériences de microcalorimétrie de mélange pour un pH final de 2,5 unités à différentes températures et enthalpies "nettes" de sorption calculées à partir de ces résultats et ceux de l'étude d'hydratation de la monazite..... 144

Tableau III-10 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés aux réactions de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 obtenus par modélisation des sauts de sorption en milieu NaClO_4 aux différentes températures..... 150

Tableau III-11 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H^\circ$) et d'entropie ($\Delta_r S^\circ$) obtenues par application de la loi de Van't Hoff aux données issues de la modélisation des sauts de sorption en milieu NaClO_4 152

Tableau III-12 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés aux réactions de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 obtenus par modélisation des sauts de sorption en milieu NaClO_4 $\log K_{\text{PO-0,5,U}}$ et corrigé de l'équilibre de déprotonation $\log K_{\text{PO-0,5,Uc}}$, aux différentes températures. 153

Tableau III-13 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H^\circ$) associées à la sorption de l'uranyle sur le site POH protoné et déprotoné obtenues par application de la loi de Van't Hoff. 153

Tableau III-14 : Réactions de sorption en milieu NaNO_3 et notation des constantes d'équilibre associées 157

Tableau III-15 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés aux réactions de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 obtenus par modélisation des sauts de sorption en milieu NaNO_3 aux différentes températures..... 159

Tableau III-16 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H^\circ$) et d'entropie ($\Delta_r S^\circ$) obtenues par application de la loi de Van't Hoff aux données issues de la modélisation des sauts de sorption en milieu NaNO_3 159

Tableau III-17 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés aux réactions de sorption de l'espèce UO_2^{2+} sur les sites déprotonés de LaPO_4 160

Tableau III-18 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H^\circ$) associées à la sorption de l'uranyle sur les sites de surface protonés et déprotonés obtenues application de la loi de Van't Hoff. 160

Annexes

Tableau A-1 : Exemple de calcul de la force ionique molale pour une température de 25°C 201

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'ensemble de notre société, tant au sein de la communauté scientifique que du côté du grand public, montre aujourd'hui une volonté de contribution à l'amélioration de la gestion des déchets et un désir de voir les industries s'inscrire dans une logique de développement durable. L'énergie nucléaire ne déroge pas à cette règle et la communauté scientifique multiplie les recherches sur la gestion des déchets radioactifs. Ainsi, de nombreux programmes ont été initiés afin de proposer des solutions durables pour la gestion des déchets nucléaires. Les phénomènes d'adsorption interviennent dans les processus géochimiques gouvernant le transport des contaminants. En effet, la sorption est l'un des principaux phénomènes pouvant affecter la migration des radioéléments à travers l'environnement. Le stockage des radioéléments dans des formations géologiques pourrait constituer une solution à long terme pour la gestion des déchets nucléaires. Ainsi, de nombreuses études de sorption d'ions radiotoxiques sur des surfaces minérales variées sont menées afin de prédire le devenir des radioéléments dans le milieu géologique dans l'optique d'un stockage des déchets radioactifs en milieu naturel.

Outre un travail sur l'aval du cycle électronucléaire, les chercheurs s'attèlent à améliorer les procédés de production de l'énergie nucléaire. En effet, une meilleure compréhension des phénomènes de corrosion au sein des réacteurs à eau sous pression (REP) permettrait d'optimiser les conditions dans ce milieu complexe et de diminuer ces phénomènes qui peuvent favoriser la détérioration des matériaux, réduisant ainsi leur durée de vie et rendant leur remplacement nécessaire prématurément. Beaucoup d'études ont d'ores et déjà été menées sur le sujet, cependant de nombreuses recherches doivent encore être réalisées, en particulier sur la compréhension des phénomènes de sorption qui peuvent intervenir suite à la corrosion.

Ce travail réalisé en collaboration avec EDF (Electricité De France) s'inscrit d'une part, dans le cadre du stockage en site géologique profond des déchets radioactifs à haute et à moyenne activité et à vie longue (HAVL et MAVL respectivement) et d'autre part, dans le contexte des phénomènes de corrosion pouvant intervenir dans les REP.

Ainsi, mon travail portant sur la rétention des éléments sur des surfaces minérales a pour objectif d'approfondir les connaissances sur les processus intervenant à l'interface solide-solution aqueuse afin de mieux évaluer le comportement des éléments dans l'environnement

et de mieux appréhender les phénomènes de sorption pouvant intervenir à la suite de la corrosion des composants en acier au carbone du poste d'eau du circuit secondaire des REP.

Plus précisément, mon travail concerne l'étude des phénomènes de sorption intervenant entre un ion radiotoxique « modèle » en solution aqueuse, l'ion uranyle UO_2^{2+} et deux substrats minéraux : la monazite, composé méthodologique, système relativement simple sur lequel une étude structurale à température ambiante a déjà été réalisée ^[1,2] et la magnétite, dépôt poreux issu de la corrosion des composants en acier au carbone du poste d'eau du circuit secondaire des REP et produit de corrosion des containers métalliques destinés au stockage des déchets radioactifs en formation géologique profonde ^[3,4].

La manipulation de l'ion uranyle est, comparativement à d'autres actinyles, moins contraignante de par la faible activité des isotopes manipulés. Sa plus grande solubilité en milieux aqueux en fait un ion particulièrement mobile au contraire de U(IV). Comme d'autres actinyles, U(VI) va donc pouvoir migrer plus facilement ce qui fait des actinyles, des ions potentiellement plus problématiques que les actinides (IV). De plus les propriétés fluorescentes de U(VI) en font un bon candidat pour une étude structurale. En effet, l'uranyle peut être utilisé comme "sonde structurale" lors d'analyses spectroscopiques permettant d'acquérir des contraintes expérimentales pour la modélisation des données de rétention. L'ion uranyle UO_2^{2+} constitue donc un modèle adapté à l'étude de la migration des actinyles dans l'environnement.

Les paramètres régissant le comportement des radioéléments vis-à-vis de leur environnement, qu'il soit naturel ou non, sont nombreux. Les ions en présence dans le milieu, le type d'électrolyte, la force ionique du milieu, le type et la concentration initiale de l'ion à sorber, le type de solide (sa structure cristallographique, sa pureté, sa surface spécifique, les phénomènes de dissolution, de précipitation de surface ou encore d'oxydo-réduction auxquels il est soumis) ou la concentration en solide dans la suspension sont autant de paramètres qui influencent les réactions et interactions entre un élément et son environnement. Beaucoup d'auteurs se sont d'ores et déjà intéressés aux phénomènes intervenant aux interfaces solide-solution en étudiant les propriétés de surface du minéral et les caractéristiques de la solution à son contact qui déterminent la distribution des ions, mais peu d'entre eux ont étudié l'influence de la température sur ces phénomènes. Bien que des études aient été menées afin de limiter l'élévation de température due à la radioactivité des déchets radioactifs dans le cadre d'un stockage en géologie profonde (espacement des alvéoles, disposition adaptée des

colis), la température au contact des colis pourrait atteindre 100°C. Ces variations de température sont susceptibles de modifier significativement la sorption. En effet, les données rapportées dans la littérature indiquent que de telles augmentations de température peuvent influencer, de manière aussi importante que le pH, la sorption ^[5,6]. Il est donc fondamental de mieux appréhender l'influence de la température sur ce phénomène. Le présent travail se propose d'étudier d'une part l'influence de l'électrolyte (à l'aide de trois milieux plus ou moins complexants) sur l'interaction entre l'uranyle et le matériau mais également d'observer l'impact d'une variation de température (de 25°C à 95°C) sur les phénomènes de rétention de l'uranyle.

Trois électrolytes supports ont été choisis pour réaliser cette étude de sorption de l'uranyle sur la monazite. Le premier milieu, NaClO₄, constitue dans ce travail un milieu de "référence". En effet, la spéciation de l'uranyle dans une solution de perchlorate de sodium est relativement simple compte tenu des propriétés non complexantes des ions Na⁺ et ClO₄⁻, ainsi un nombre limité d'équilibres est à prendre en compte. Le second électrolyte est le nitrate de sodium, ce milieu modifie la spéciation en solution mais les ions constitutifs de cet électrolyte ne se sorbent pas, *a priori*, à la surface de la monazite. Enfin, le dernier milieu, le sulfate de sodium, est un milieu complexant. Dans cet électrolyte, l'état de surface du substrat est modifié par des phénomènes de sorption des sulfates, en effet ces ions sont connus pour se sorber spécifiquement sur les surface minérales ^[7]. Par ailleurs, la spéciation de l'uranyle en solution est également modifiée dans ce milieu.

L'étude du paramètre température passera par l'acquisition et la modélisation de courbes de titrages potentiométriques des substrats et des sauts de sorption à différentes températures en imposant des "contraintes expérimentales". En effet, la mesure directe des chaleurs de réactions par mesures calorimétriques et l'identification des entités de surface formées par analyses spectroscopiques permettront de réduire le nombre de degrés de liberté lors de la simulation des courbes expérimentales.

L'interface solide-solution aqueuse est un milieu complexe de par le nombre important de processus qui s'y produisent. Il est donc important, pour comprendre les phénomènes de sorption, d'étudier séparément les différents processus impliqués. Ce travail est donc scindé en plusieurs parties : le solide seul (d'un point de vue massif) a été caractérisé afin de déterminer sa structure, sa pureté et sa surface spécifique. Ceci dans l'optique de mieux comprendre le comportement qu'adopte le substrat au contact d'une solution exempte

d'uranyle en premier lieu (étape d'hydratation du solide, étude des propriétés acido-basiques du substrat), puis au contact d'une solution contenant l'uranyle (étape de sorption). En parallèle, la spéciation en solution a été déterminée afin de prédire les espèces potentiellement sorbées à la surface en fonction de l'électrolyte choisi.

Ce travail est divisé en trois chapitres. Le premier traite du choix des substrats et de la description de l'interface solution aqueuse-solide. Le suivant est consacré à la caractérisation de la monazite et le dernier présente les résultats de l'étude de la sorption de l'uranyle sur la monazite et les tests préliminaires réalisés sur la magnétite.

Le premier chapitre comporte deux parties. La première est consacrée à expliciter le choix des substrats étudiés. Les solides choisis devant permettre à la fois une étude physico-chimique et structurale mais aussi une étude calorimétrique. L'oxyde de titane avait été initialement retenu car il constituait un système simple, parfaitement caractérisé d'un point de vue massif et acido-basique en raison de l'abondance d'études de sorption dont il avait déjà fait l'objet. Il sera brièvement montré en quoi ce substrat ne constitue pas un modèle adapté à l'étude calorimétrique que nous souhaitons mener et pourquoi notre choix s'est porté vers l'orthophosphate de lanthane LaPO_4 en tant que composé méthodologique. Le second volet de ce premier chapitre est quant à lui consacré à un bref état de l'art sur les phénomènes physico-chimiques en lien avec l'interface solution aqueuse-solide et sur la réactivité des oxydes métalliques en solution aqueuse.

Le second chapitre traite des propriétés physico-chimiques et acido-basiques de la monazite. Le matériau sera caractérisé d'un point de vue massif puis sa mise en suspension sera étudiée. La détermination des constantes d'équilibre associées aux réactions acido-basiques seront déterminées par modélisation des courbes de titrages potentiométriques des suspensions. Les simulations seront réalisées en contraignant au maximum le système. Dans cette optique le modèle 1-pK sera utilisé et des contraintes expérimentales telles que le pH de point de charge nulle ou l'enthalpie d'hydratation permettront de réduire le nombre de degrés de liberté. La mesure de chaleurs associées au phénomène d'hydratation par microcalorimétrie de mélange est délicate. Aussi, ces expériences ont nécessité une longue mise au point qui sera décrite dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la sorption de l'uranyle sur la monazite et à la présentation des résultats des tests préliminaires réalisés sur la magnétite. Les sauts de

sorption de l'uranyle sur la monazite seront modélisés en imposant un maximum de contraintes. Les résultats de l'étude acido-basique de ce composé constitueront une première contrainte. Des mesures calorimétriques des chaleurs mises en jeu dans le processus de sorption et les résultats d'une étude structurale permettront de limiter le nombre de degrés de liberté du système. Enfin, les résultats préliminaires de l'étude de la sorption de l'uranyle sur la magnétite en milieu perchlorate seront présentés. Cette étude ayant été réalisée en suivant la démarche adoptée lors de l'étude de la sorption de l'uranyle sur la monazite.

Bibliographie

- 1 **Ordoñez-Regil** E., Drot R., Simoni E. and Ehrhardt J.J., “Sorption of Uranium(VI) onto Lanthanum Phosphate”, *Langmuir*, **2002**, 18, pp 7977-7984.
- 2 **Ordoñez-Regil** E., Drot R. and Simoni E., “Surface complexation modeling of uranium(VI) sorbed onto lanthanum monophosphate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 263, pp 391-399.
- 3 **Catalette** H., Dumonceau J. and Ollar P., “Sorption of cesium, barium and europium on magnetite”, *Journal of Contaminant Hydrology*, **1998**, 35, pp 151-159.
- 4 **Missana** T., García-Gutiérrez M. and Fernández G.-G., “Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: Experimental study and surface complexation modelling”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67, No 14, pp 2543-2550.
- 5 **Rodda** D.P., Johnson B.B. and Wells J.D., “The Effect of Temperature and pH on the Adsorption of Copper(II), Lead(II), and Zinc(II) onto Goethite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1993**, 161, pp 57-62.
- 6 **Machesky** M.L., Wesolowski D.J., Palmer D.A. and Ichiro-Hayashi K., “Potentiometric Titrations of rutile Suspensions to 250°C”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, 200, pp 298-309.
- 7 **Mansour** C., “Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression”, *Thèse de l’université Pierre et Marie Curie, Spécialité Chimie analytique*, Soutenue en **2007**.

Chapitre I :

Interface

solide-solution aqueuse

Chapitre I : Interface solide-solution aqueuse

INTRODUCTION

L'étude menée au cours de ce travail s'intéresse à l'interaction entre un substrat (magnétite ou monazite) et l'ion uranyle en solution aqueuse. Afin de mieux appréhender les phénomènes interagissant durant les expériences de sorption, il est primordial de considérer, au préalable, chacun de ces phénomènes séparément. L'hydratation du solide est l'un des processus qu'il est nécessaire de comprendre en amont de l'étape de sorption. En effet, les expériences de sorption sont réalisées en milieu aqueux, aussi l'interaction de l'eau avec le substrat doit être étudiée.

La mise en suspension d'un matériau solide dans une solution aqueuse crée un système hétérogène biphasé. La surface de contact entre les deux phases constitue l'interface. Dans cette zone, il existe une discontinuité du système et des échanges de matière se produisent. Une suspension est donc constituée de trois parties différentes : (i) le coeur du solide, dont la structure n'est pas influencée par la solution, (ii) le coeur de la solution où l'organisation des ions n'est pas perturbée par la présence du solide et (iii) l'interface, qui comporte la surface du solide et les premières couches d'ions à proximité (environnement proche). L'arrangement des ions à l'interface peut être décrit selon plusieurs modèles.

Deux composés ont été choisis dans cette étude afin de mieux appréhender les phénomènes d'interaction entre les ions radiotoxiques en solution aqueuse et leur environnement (milieu naturel : rétention/migration ou composants en acier au carbone du poste d'eau du circuit secondaire des REP : produits de corrosion). Dans ce chapitre, nous expliciterons dans une première partie, les raisons qui ont orienté notre choix vers la magnétite (Fe_3O_4) comme composé d'intérêt industriel et l'orthophosphate de lanthane (LaPO_4) comme composé méthodologique. Puis dans un second volet, l'interface solution aqueuse-solide sera définie et une synthèse concise des données issues de la littérature sur la réactivité de quelques surfaces minérales vis-à-vis de l'eau sera présentée.

I.1 CHOIX DES MATERIAUX

I.1.1 COMPOSE D'« INTERET » : LA MAGNETITE

La communauté scientifique s'intéresse depuis plusieurs années aux phénomènes pouvant se dérouler dans les conditions de stockage des déchets radioactifs en site géologique profond ainsi qu'au sein des REP.

La magnétite est l'un des principaux produits de corrosion des composants en acier au carbone du poste d'eau du circuit secondaire des REP. Cet oxyde est transporté par l'écoulement vers le générateur de vapeur où il se dépose et peut entraîner, à terme, une perte des performances thermiques de la centrale. Ce phénomène affecte, aujourd'hui, les tubes de première génération, fabriqués en alliage 600 (alliage à base de nickel contenant 15 % de chrome) à l'état mill-annealed (recuit après laminage) et se produit dans les zones confinées où les impuretés de l'eau du circuit secondaire sont susceptibles de se concentrer. Bien que les milieux responsables soient inaccessibles (au sein même des réacteurs où la température et la pression sont élevées), des analyses chimiques semblent indiquer que ces milieux soient complexes et variés ^[1]. Ces dégradations sont associées à des dépôts d'oxydes poreux, essentiellement formés de magnétite (Fe_3O_4) ^[1,2]. Le comportement des produits de corrosion dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires est fortement influencé par les processus d'adsorption ^[3] (interactions substrat - ions) et d'adhésion (interactions substrat - particules). Le comportement de la magnétite vis-à-vis d'espèces ioniques doit donc être bien appréhendé.

Par ailleurs, l'étude des phénomènes de sorption sur des oxydes métalliques permettront de mieux comprendre le comportement que pourraient adopter les éléments radioactifs stockés en milieu géologique profond en cas de corrosion ou/et d'altération d'un colis de déchets nucléaires. La sûreté du stockage des déchets radioactifs HAVL et MAVL, en site géologique profond, repose sur le concept multi-barrières. Trois barrières successives assurent la sûreté du stockage et l'intégrité des colis de déchets afin que les radionucléides stockés ne soient pas relargués : i) les colis qui contiennent les déchets, ii) une barrière ouvragée dans laquelle sont placés les colis et iii) le milieu géologique qui constitue une barrière naturelle. Les phénomènes de sorption des radionucléides sur ces diverses barrières ouvragées ou géologiques doivent donc être étudiés afin de prédire à long terme le comportement des radionucléides en cas de relargage de radioactivité. Plusieurs familles de

conteneurs métalliques ont été envisagées pour accueillir les déchets nucléaires et la famille des conteneurs en acier est l'une des familles retenues par l'ANDRA. La détérioration par corrosion de ces colis de déchets, par percolation des eaux souterraines, pourrait d'une part générer la libération de produits de corrosion et d'autre part engendrer le relargage dans l'environnement des radioéléments stockés. La magnétite est l'un des produits de corrosion majeur de ces colis métalliques dans les conditions de stockage des déchets radioactifs en sites géologiques profonds ^[4,5]. Il est donc important de comprendre le comportement des radioéléments vis-à-vis de cet oxyde de fer.

Plusieurs études de la sorption d'espèces ioniques en solution sur la magnétite ont donc été réalisées. Mansour *et al.* ^[6] ont étudié la sorption des sulfates sur la magnétite dans le cadre de l'étude de la dégradation des générateurs de vapeur des REP. Ils ont montré que la sorption des sulfates augmente avec la diminution du pH, comme cela est typiquement le cas pour la sorption des espèces anioniques sur les oxydes. D'autres travaux rapportent la sorption du césium, du barium et de l'euprotium sur ce même substrat ^[4] et ont montré que la magnétite a une bonne capacité de rétention pour Ba^{2+} et Eu^{3+} , en particulier sous les conditions de pH attendues dans les sites de stockage en formation géologique profonde. Cs^+ ne se sorbe pas sur la magnétite pure mais peut être sorbé si la magnétite contient des impuretés comme la silice. Ces résultats montrent l'importance de l'étape de synthèse à la suite de laquelle la présence d'impuretés peut ensuite fortement influencer les phénomènes de sorption. Une étude portant sur l'interaction de la magnétite avec l'uranyle en milieu NaClO_4 , en conditions anoxiques a été réalisée par Missana *et al.* ^[5] qui ont montré que l'uranyle se sorbe en sphère interne sur la magnétite. De plus, les données de sorption ont été modélisées par ces auteurs, en utilisant le modèle de la double couche diffuse et en ne considérant qu'un seul type de site. La modélisation a abouti à un bon ajustement des données dans le cas où deux complexes monodentates étaient considérés mais également dans le cas où un seul complexe bidentate était considéré. El aamrani *et al.* ^[7] ont également étudié l'interaction entre uranyle et magnétite par XPS et EXAFS. Les données des spectres EXAFS obtenues par ces auteurs par mise au contact de magnétite et d'une solution contenant de l'uranium (VI) peuvent être corrélées à la présence d'uranium (VI) et d'uranium (IV) à la surface de l'oxyde de fer. La présence de l'uranium sous ces deux degrés d'oxydation est imputée à la capacité de la magnétite à réduire l'uranium (VI) en uranium (IV).

La présente étude se propose, quant à elle, d'étudier les phénomènes de sorption de l'ion uranyle sur la magnétite. Bien que certains auteurs se soient d'ores et déjà intéressés à l'interaction entre cet ion et la magnétite^[5], l'influence de la température sur ce phénomène n'a pas encore été étudiée. Ce paramètre supplémentaire qui peut influencer les phénomènes de sorption sera introduit dans ce travail et des mesures expérimentales préliminaires des chaleurs associées à ces phénomènes seront réalisées par microcalorimétrie.

La magnétite est un substrat complexe, en effet le fer est présent à deux degrés d'oxydation différents dans ce composé et des phénomènes d'oxydo-réduction peuvent intervenir. D'autre part, la dissolution de la magnétite ne peut être négligée dans certaines conditions expérimentales (pH, électrolyte...)^[1]. Afin de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu au cours de la sorption, un composé méthodologique, permettant d'identifier les grandes étapes du travail que nous souhaitons mener sur la magnétite, a donc été choisi.

1.1.2 CHOIX DU COMPOSÉ METHODOLOGIQUE

Le composé méthodologique doit permettre de s'affranchir de certaines contraintes (dissolution non négligeable et phénomènes d'oxydo-réduction des atomes de surface en particulier) que présente le composé d'intérêt, la magnétite. Un composé facile à caractériser, peu ou non soluble, avec des sites de surface connus, semble être un choix pertinent en tant que système modèle pour réaliser l'ensemble des expériences (titrages en masse, titrages potentiométriques, acquisition des sauts de sorption ou encore mesures calorimétriques).

Dans un premier temps, notre choix s'est orienté vers un oxyde métallique, la phase rutile de l'oxyde de titane TiO_2 . La littérature sur la caractérisation cristallographique et sur les propriétés acido-basiques et physico-chimiques de ce substrat est abondante. Ce composé représente un système assez simple. En effet, c'est un composé relativement insoluble, de plus sa surface ne présentant que des liaisons de type $\text{Ti}-\text{O}$, le nombre de types de sites de surface envisageables est restreint^[8]. D'autre part, une étude structurale approfondie (aussi bien expérimentale que théorique) des systèmes $\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ et $\text{U(VI)}/\text{TiO}_2$ avait conduit le groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO) à une très bonne compréhension de ces systèmes à 25°C. Ce composé ayant déjà fait l'objet d'études, à température ambiante, de la sorption d'espèces ioniques et en particulier de la sorption de l'uranyle^[8-11], il apparaissait, *a priori*, comme un bon candidat comme composé modèle.

Cependant des tests préliminaires de mesures de chaleurs de réaction par microcalorimétrie nous ont amené à changer de composé méthodologique. En effet, bien que les mesures préliminaires de chaleurs associées à l'hydratation de la surface de la phase rutile de l'oxyde titane aient pu mettre en évidence un phénomène exothermique significatif (la variation d'enthalpie s'élevant à $-0,5 \text{ J.g}^{-1}$), les chaleurs accompagnant les phénomènes de rétention de l'uranyle sur TiO_2 ne conduisent pas, dans les conditions expérimentales fixées dans cette étude, à des signaux d'amplitude suffisante permettant d'envisager dans des conditions optimales, l'étude exhaustive que nous souhaitons mener. En effet, la mesure par calorimétrie de la chaleur associée à la réaction de sorption n'étant pas significative, il est difficile d'observer les éventuelles évolutions des enthalpies en fonction des conditions expérimentales (milieu, température ou pH). Deux interprétations avaient été proposées : i) le phénomène mesuré est globalement athermique, ii) la sensibilité du microcalorimètre n'est pas suffisante pour permettre la mesure de la chaleur de cette réaction. Ne pouvant pas discriminer l'une de ces deux hypothèses et faisant donc face à une ambiguïté persistante, il a été décidé de mener cette étude sur un substrat plus adapté. Notre choix s'est alors porté sur un second substrat.

Les phosphates étant connus pour être de bons complexants en particulier de l'uranyle, un composé phosphaté constitue, *a priori*, un système favorable à une chaleur de réaction non négligeable. Après une série de tests sur différents substrats phosphatés, notre choix s'est orienté vers la monazite. Des mesures calorimétriques préliminaires sur ce substrat ont, en effet, permis de vérifier qu'il constituait un système adapté à une étude thermodynamique incluant des mesures calorimétriques, l'amplitude des signaux obtenus par microcalorimétrie est significative que ce soit pour les réactions d'hydratation de la monazite ou pour la sorption de l'uranyle sur ce solide. Contrairement à TiO_2 , les chaleurs associées à la sorption de l'uranyle sur la monazite, bien que faibles, sont d'amplitudes non négligeables et permettront d'ajouter une contrainte expérimentale à la modélisation des données de titrages potentiométriques et des sauts de sorption en imposant l'enthalpie de réaction.

Le protocole de synthèse de l'orthophosphate de lanthane ou monazite est décrit dans la littérature^[12,13]. Un stock homogène et pur peut donc être synthétisé par nos soins (protocole de synthèse décrit au chapitre II). Le nombre de types de sites de surface disponible pour la sorption d'espèces ioniques est restreint (les groupements phosphates : $\equiv\text{POH}$ et les groupements lanthanes hydratés : $\equiv\text{LaOH}$) et la monazite est connue pour être un composé peu soluble^[14-17]. Une étude structurale de la sorption de l'uranyle sur

ce substrat, à température ambiante, est également disponible dans la littérature^[12,18], ce travail constitue donc une base solide de connaissances sur le comportement de la monazite en contact avec l'ion uranyle en solution aqueuse.

I.2 DEFINITION DE L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE

L'interface solide-solution est un milieu complexe, siège d'un nombre important de phénomènes tels que la dissolution, l'hydratation ou encore la sorption.

La suite de ce chapitre sera consacrée à la description de l'interface solide-solution, les modèles les plus communément employés pour décrire l'interaction entre un minéral et la solution aqueuse dans laquelle il est immergé seront explicités et un résumé succinct des données de la littérature sur la réactivité, vis-à-vis de l'eau, d'oxydes métalliques et en particulier des deux substrats (monazite et magnétite) auxquels cette étude est dédiée sera présenté.

I.2.1 ORGANISATION DES IONS A LA SURFACE, MECANISME D'HYDRATATION DES OXYDES

Lorsqu'un solide se trouve en solution aqueuse, sa surface s'en voit modifiée. Ces perturbations induisent une réorganisation des molécules d'eau au voisinage de l'interface et peuvent générer, à la surface du solide, une charge qui est fonction de nombreux paramètres tels que les ions mis en jeu et les conditions de pH. Les modifications de la structure de l'eau ne s'étendent pas sur des distances supérieures à 10-15 Å^[19]. Mais les premières couches d'eau affectées par la présence d'un solide ne présentent pas la même organisation que les molécules d'eau présentes au cœur de la solution. L'arrangement des couches de solvation s'amointrit lorsque la distance au solide est plus importante. L'hydratation de la surface du matériau induit la création d'une charge de surface : la surface s'hydrate afin de satisfaire des coordinences non satisfaites d'atomes de surface, il y a alors formation de groupements fonctionnels de type hydroxyle (-OH) par adsorption et dissociation de molécules d'eau. Cette charge influence l'interaction entre les ions en solution et la surface du solide.

De nombreuses études ont été menées afin d'acquérir une meilleure compréhension des processus mis en jeu lors de la mise en contact d'un solide et d'une solution aqueuse.

Toutes ces études ont nécessité le développement de modèles pouvant rendre compte des phénomènes observés à l'interface solide-solution des minéraux afin de comprendre les interactions ayant lieu entre les roches, les sols ou encore les matériaux des REP et les solutions à leur contact. Deux de ces modèles, le modèle d'échange d'ions et le modèle de complexation de surface, seront détaillés dans ce travail. Ces modèles utilisent tous deux la loi d'action de masse, appliquée aux réactions entre les adsorbats et les sites de surface, mais se distinguent par leur description de l'interface solide-solution.

Le modèle d'échange d'ions propose une description macroscopique de l'interface. Ce premier modèle présume uniquement de l'électroneutralité globale des deux phases mais ne décrit en aucun cas la répartition des ions. Le modèle de complexation de surface fait, quant à lui, appel à des notions d'interactions électrostatiques. Cette approche plus microscopique fait intervenir la répartition physique des charges à l'interface lors de la mise en contact d'un oxyde avec une solution aqueuse.

Le modèle d'échange d'ions, généralement appliqué dans le cas des argiles, ne sera décrit que brièvement. Le modèle de complexation de surface permet d'avoir une vision plus microscopique de la surface et est plus couramment utilisé dans la littérature pour décrire les phénomènes intervenant à l'interface solide-solution dans le cas des oxydes et hydroxydes. Ainsi, nos résultats pourront être comparés plus aisément à ceux trouvés dans la littérature. Nous ne décrirons donc pas le modèle d'échange d'ions de manière approfondie.

1.2.1.1 Modèle d'échange d'ions

Le modèle d'échange d'ions est basé sur l'hypothèse que, dans certaines conditions, des charges permanentes peuvent apparaître à la surface du solide considéré. Ces charges peuvent provenir de substitutions isomorphiques (par exemple dans les minéraux argileux) ou encore de l'ionisation de groupements fonctionnels (silanols, aluminols dans le cas des argiles).

Dans le présent travail, le solide considéré est en suspension dans une solution aqueuse. Les charges développées à la surface de ce solide se voient donc compensées par des ions de charges opposées présents en solution de manière à ce que la charge globale devienne neutre.

Dans le modèle d'échange d'ions, les ions sont supposés faire partie de la surface. De plus, les deux phases, liquide et solide, sont homogènes et électriquement neutres et il n'y a pas de transfert de charge. La sorption d'un ion présent en solution sur la surface s'accompagne de la désorption d'un ou de plusieurs ions initialement présents dans la phase échangeuse d'ions (constituée de l'ensemble "solide + ions compensateurs"). L'électroneutralité est ainsi conservée. Ce modèle ne nécessite donc pas de terme de correction électrostatique.

La formulation de la théorie d'échange d'ion est alors :



où : X^- représente un site d'échange (échangeur cationique) de type i,
 N l'espèce initialement liée au site et désorbée,
 M l'espèce initialement en solution et sorbée à la surface.

La constante d'équilibre associée à cette réaction d'échange des ions N^{n+} et M^{m+} est donnée par l'équation suivante :

$$K_{N^{n+} / M^{m+}} = \frac{|(X^-)_m M^{m+}|^n \times |N^{n+}|^m}{|(X^-)_n N^{n+}|^m \times |M^{m+}|^n} \quad \text{Eq. I-2}$$

où $|x|$ représente l'activité de l'espèce en phase liquide ou solide. Une constante apparente pourra être définie comme le rapport des concentrations des espèces mises en jeu dans le cas où les conditions expérimentales sont telles que les coefficients d'activité des différentes espèces puissent être considérés comme constants.

1.2.1.2 Modèle de complexation de surface

La description de la surface par le modèle de complexation de surface est communément adoptée dans le cas des oxydes et hydroxydes. Ce type d'approche a, en effet, largement été employé afin de modéliser les propriétés de surfaces de ce type de matériaux.

Contrairement à l'échange d'ions, le modèle de complexation de surface donne une représentation plus microscopique de la surface et fait appel à des notions d'**interactions**

électrostatiques. Ce dernier permet d'expliquer et de quantifier les charges de surface selon différents modèles. Cette partie du manuscrit sera dédiée à la complexation de surface et à ses différentes déclinaisons dans la **description de l'évolution de la charge de surface** en fonction du pH (modèles 2-pK, 1-pK) et dans la **description de l'interface** (modèles à capacitance constante, de la couche diffuse, de Stern et de la triple couche).

1.2.1.2.1 Charge de surface

Les interactions électrostatiques considérées dans le modèle de complexation de surface proviennent de l'apparition d'une charge de surface.

La charge de surface des oxydes métalliques est induite par des coordinences non satisfaites des atomes de surface. Lorsqu'un oxyde métallique est mis au contact d'une solution aqueuse, sa surface s'hydrate afin de satisfaire ces coordinences. Des groupements fonctionnels de type hydroxyle (-OH) se forment alors à la surface du matériau par adsorption puis dissociation de molécules d'eau ^[20,21], comme l'illustre la Figure I-1.

La chimisorption dissociative de molécules d'eau sur les surfaces d'oxydes donne donc naissance à des groupements dont la protonation ou la déprotonation confère à ces surfaces un caractère amphotère ^[22] (modèle 2-pK). **Des charges électrostatiques négatives, positives ou nulles apparaissent à la surface de l'oxyde** en fonction des conditions expérimentales (pH, force ionique de la solution). Ainsi, l'oxyde voit sa surface adopter un caractère basique lorsque la surface est chargée négativement. Si les charges électrostatiques sont, au contraire, positives cela confère au solide un caractère acide.

➤ **Modélisation de la charge de surface**

La charge de surface, créée lors de l'immersion d'un oxyde dans une solution aqueuse, influence la répartition des ions au voisinage de la surface et peut être décrite selon plusieurs modèles. Ces modèles se différencient par la façon de décrire la réactivité acido-basique de la surface et par le nombre de type de sites considérés.

La réactivité acido-basique des sites de surface d'oxydes ou d'hydroxydes peut être décrite selon le **modèle 2-pK** où l'on considère que les sites sont amphotères ou le **modèle 1-pK** où chaque site ne peut se protoner qu'une seule fois.

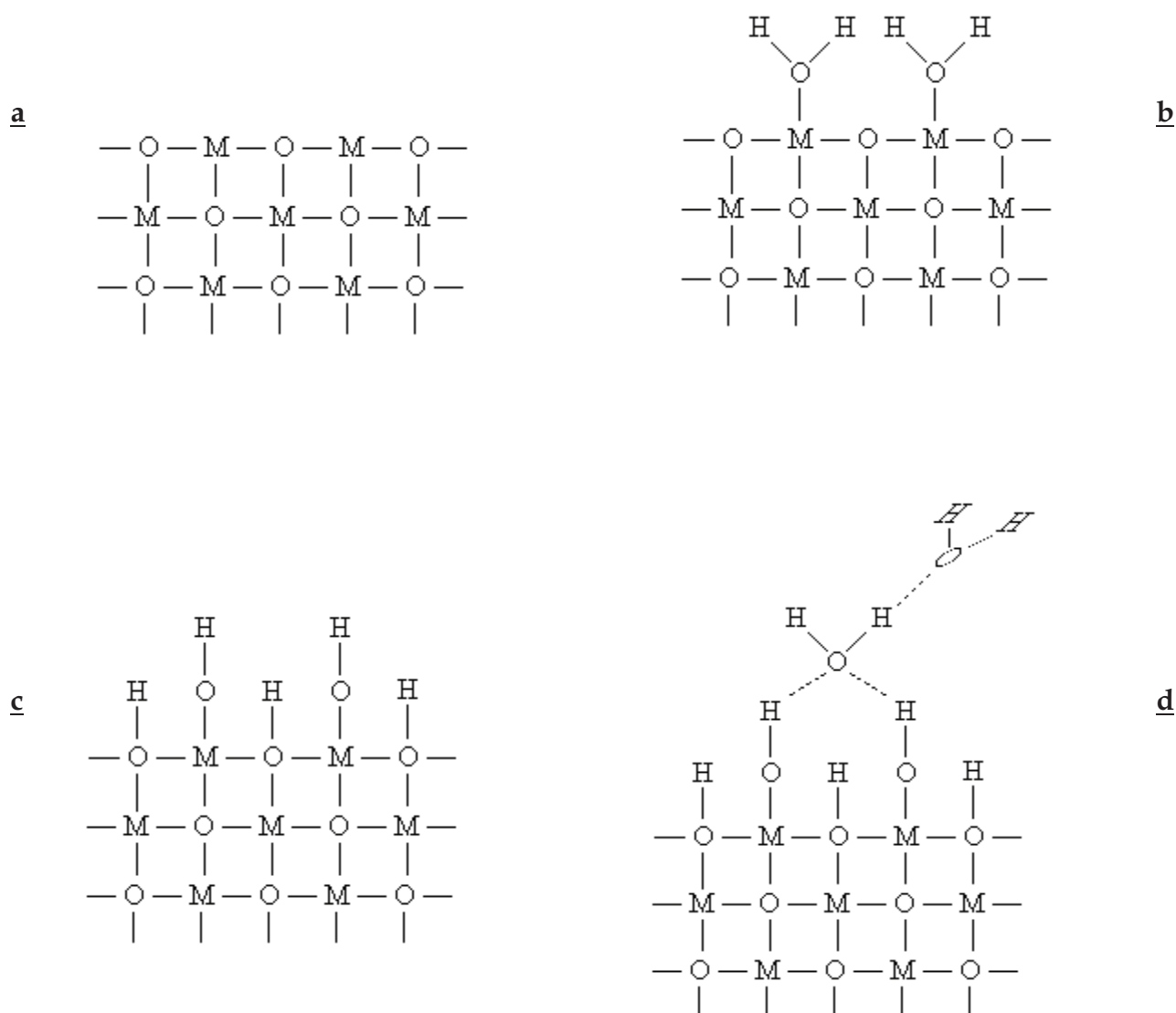


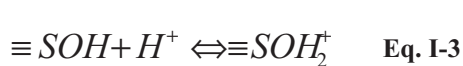
Figure I-1 - Formation des groupements hydroxyles en surface d'un oxyde métallique après immersion. En (a) les ions présents en surface ne voient pas leur coordinence satisfaite. Par mise en contact de la surface avec une solution aqueuse, des molécules d'eau vont s'adsorber (b), puis se dissocier (c) pour conduire à la formation d'une surface uniformément hydroxylée. D'autres molécules d'eau peuvent alors se sorber par liaisons hydrogène sur ces groupements (d) (modèle 2-pK) ^[23].

D'autre part, que l'on considère le modèle 1-pK ou le modèle 2-pK, il est possible d'envisager soit qu'il existe un seul type de groupement fonctionnel à la surface du solide et dans ce cas on parlera de modèle 1-pK ou 2-pK **monosite** soit qu'il existe à la surface du solide des sites de surface qui n'adoptent pas tous le même comportement acido-basique et qui sont par conséquent associés à des réactions caractérisées par des constantes d'équilibre différentes, on parlera alors de modèle 1-pK ou 2-pK **multisites**.

Il ne sera considéré, dans cette partie, qu'un seul type de site pour décrire la surface afin d'explicitier de manière plus concise les modèles 2-pK et 1-pK.

➤ Modèle 2-pK

Dans ce modèle on considère que **les sites sont amphotères**. Deux équilibres sont nécessaires à la description de la réactivité d'un site de surface vis-à-vis de l'eau. Les équations Eq. I-3 et Eq. I-5 illustrent les deux équilibres pris en compte dans le cas d'un site de surface noté $\equiv\text{SOH}$:



$$K_+ = \frac{[\equiv\text{SOH}_2^+]}{[\equiv\text{SOH}][\text{H}^+]} \quad \text{Eq. I-4}$$



$$K_- = \frac{[\equiv\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{SOH}]} \quad \text{Eq. I-6}$$

où : Les termes entre crochets représentent les concentrations en sites de surface, $[\text{H}^+]$ correspond à la concentration des ions H^+ à la surface et K_+ et K_- sont respectivement les constantes d'équilibres de protonation et de déprotonation.

Ce modèle est couramment utilisé pour caractériser la réactivité de surface des oxydes. Dans ce modèle, les sites de surface peuvent se trouver sous trois formes : la forme protonée $\equiv\text{SOH}_2^+$, la forme neutre $\equiv\text{SOH}$ ou la forme déprotonée $\equiv\text{SO}^-$. Ces espèces sont reliées par des réactions acido-basiques considérées comme réversibles. Les équilibres acido-basiques sont régis par la loi d'action de masse définie aux travers des constantes d'équilibre K_+ (constante de protonation, Eq. I-4) et K_- (constante de déprotonation, Eq. I-6).

Ces équilibres peuvent être considérés comme des équilibres de sorption (protonation) et de désorption (déprotonation) spécifique de l'ion H^+ . L'ion OH^- n'est pas, quant à lui, spécifiquement chimisorbé. En effet, il induit la déprotonation des ligands de surface et la formation d'une molécule d'eau selon l'équilibre suivant :



La densité superficielle globale ou charge de surface, notée σ_0 , s'exprime en $C.m^{-2}$ et est définie selon l'équation suivante :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A.S} ([\equiv SOH_2^+] - [\equiv SO^-]) \quad \text{Eq. I-8}$$

où : F est la constante de Faraday ($96495 C.mol^{-1}$),
A correspond à la surface spécifique de l'oxyde considéré ($m^2.g^{-1}$),
S est la concentration de solide ($g.L^{-1}$),
Les quantités entre crochets représentent les concentrations de solide ($mol.L^{-1}$).

Nous avons ici considéré un seul type de site de surface ($\equiv SOH$) (modèle « 2-pK monosite »), or de nombreux solides présentent plusieurs types de sites disponibles pour la sorption spécifique de H^+ . Ces groupements de surfaces se distinguent non seulement par la coordinence des atomes métalliques et des oxygènes de surface (mono-, di- ou tricoordinés) mais aussi par leurs propriétés acido-basiques. Il sera donc nécessaire de prendre en compte les équilibres de protonation et de déprotonation de l'ensemble des types de sites ainsi que les constantes d'équilibre qui leur sont associées pour décrire correctement le comportement du matériau.

Dans le modèle 2-pK, on considère que les sites de surface des oxydes possèdent un caractère amphotère et les équilibres acido-basiques régis par les constantes de protonation K_+ et déprotonation K_- déterminent la charge de surface.

➤ Modèle 1-pK

Dans le modèle 1-pK on considère que **chaque site ne peut se protoner qu'une seule fois** dans le domaine de pH. Dans ce cas, un seul équilibre permettra de décrire la réactivité d'un site de surface vis-à-vis de l'eau et les sites de surface peuvent se trouver sous deux

formes : $\equiv\text{SOH}^{+0,5}$ et $\equiv\text{SO}^{-0,5}$. La réaction régissant les propriétés acido-basiques est décrite par l'équilibre Eq. I-9 :



Nous nous sommes placés dans le cas où seul un type de site est présent à la surface du solide (modèle « 1-pK monosite »), comme pour le modèle 2-pK, il sera nécessaire de prendre en compte les différents types de sites présents à la surface du solide et la constante K associée à chacun d'eux pour décrire correctement le matériau.

Dans le modèle 1-pK, on considère que les sites de surface ne peuvent se protoner qu'une fois et l'équilibre acido-basique régit par la constante K détermine la charge de surface.

➤ Le point de charge nulle

Un autre paramètre très important qui caractérise les surfaces d'oxydes est le point de charge nulle (PCN) qui peut être déterminé expérimentalement par la méthode de titrage en masse (protocole décrit au chapitre II), à l'origine proposé par Noh and Schwarz^[24]. Le point de charge nulle correspond au pH pour lequel la charge totale de la surface de la particule σ_0 s'annule et est noté pH_{PCN} . Ce paramètre caractérise donc l'acidité globale de la surface.

La surface est positive, négative ou neutre, lorsque le pH est inférieur, supérieur ou égale au pH_{PCN} respectivement.

La valeur du pH_{PCN} est, en théorie, caractéristique d'un matériau mais les traitements physico-chimiques ou thermiques de l'oxyde influencent sa position, ceci explique la diversité des valeurs de pH_{PCN} trouvées dans la littérature pour un matériau donné.

Au pH_{PCN} la charge de surface σ_0 s'annule soit par absence totale de charge soit par compensation exacte des charges positives et négatives.

Le pH_{PCN} est relié, dans le cadre du **modèle 2-pK monosite**, aux équilibres de protonation et de déprotonation (Eq. I-3 et Eq. I-5, respectivement) par la relation suivante :

$$\text{pH}_{\text{PCN}} = \frac{\log(K_+) - \log(K_-)}{2} \quad \text{Eq. I-10}$$

En revanche, si l'on se place dans le cadre du **modèle 1-pK monosite**, alors le pH_{PCN} est relié à la constante K (Eq. I-9) par la relation Eq. I-11 :

$$K = 10^{-pH_{PCN}} \quad \text{Eq. I-11}$$

Aux pH supérieurs au pH_{PCN} , la surface du matériau portera une charge globale négative, ce qui favorisera la sorption des cations. Au contraire, pour des pH inférieurs au pH_{PCN} , la sorption des anions sera favorisée.

➤ Le point isoélectrique

Bien que le point de charge nulle (PCN) et le point isoélectrique (PIE) fassent souvent l'objet d'amalgame et puissent s'égaliser dans certaines conditions, ces deux paramètres font appel à des notions différentes et doivent être décrits de façons bien distinctes. Le point de charge nulle ainsi que le point isoélectrique correspondent au pH auquel la charge superficielle s'annule mais des subtilités les différencient.

Dans le **modèle 2-pK**, la neutralisation de la charge de surface d'un site amphotère peut se produire de deux manières distinctes :

- Il y a **absence totale de charge** à la surface du matériau.

Ceci peut se produire lorsque le ΔpK est élevé (supérieur à 4 unités).

- Il y a **autant de charges positives que négatives** à la surface du matériau.

Alors $[=SOH_2^+] = [=SO^-]$. Le diagramme de répartition des sites de surface de la magnétite, qui possède un ΔpK faible, présenté à la Figure I-2 illustre cette situation.

La force de l'acidité ou de la basicité des groupements de surface et par conséquent les pK des équilibres acido-basiques intervenant à l'interface solide-solution aqueuse qui définissent la fraction de sites ionisés jouent donc un rôle fondamental dans la définition du pH_{PIE} et du pH_{PCN} .

Les définitions du PCN et du PIE trouvées dans la littérature ne sont pas rigoureusement les mêmes d'un auteur à l'autre. Aussi, pour éviter la confusion, un autre paramètre, le point de charge protonique nette nulle (PZNPC) a été défini afin d'éviter

l'amalgame entre PCN et PIE. Ce point peut ne pas correspondre à une charge nulle, soit à cause d'une charge initiale soit à cause de sorptions spécifiques d'espèces autres que H^+ [1].

Nous citerons à titre d'exemples Jolivet [21] qui définit le PCN comme le pH auquel il y a absence de site chargé positivement ou négativement ($\Delta pK > 4$) et le PIE comme étant le pH auquel le nombre de sites positifs est strictement compensé par le nombre de sites chargés négativement (ΔpK faible) et Parks [25] qui définit le PCN comme étant le pH auquel le bilan de protons, H^+ , sorbés et désorbés est nul sans que la charge de surface ne soit nécessairement nulle. Le PCN selon Parks correspond donc au PZNPC défini précédemment.

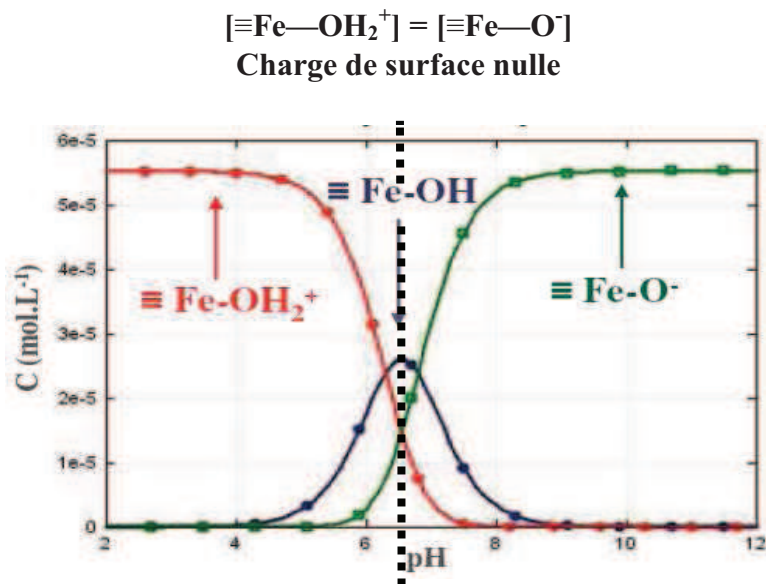


Figure I-2 – Diagramme de répartition des sites de surface de la magnétite en fonction du pH selon le modèle de Helmholtz [1].

Dans ce travail, ces paramètres seront définis de la manière suivante :

- Le **PCN** correspond au pH pour lequel la charge de surface σ_0 s'annule (soit par absence totale de charge soit par compensation exacte des charges positives et négatives). Il est défini à la surface du solide dans le plan où les ions H^+ ainsi que les ions spécifiquement sorbés se fixent, ce plan est noté « O ». Le PCN peut être obtenu expérimentalement par **titrages en masse** et **dépend des espèces spécifiquement sorbées**.

- Le **PZNPC** correspond au pH pour lequel il y a **autant de sites chargés positivement que de sites chargés négativement** à la surface et peut être déterminé expérimentalement par **titrage potentiométrique**. Comme le PCN, il **dépend des espèces spécifiquement sorbées**.
- Le **PIE** prend, quant à lui, en compte les ions situés dans le plan « O » ainsi que ceux situés dans une couche comprise entre ce plan et un plan situé à une distance x de « O ». Le PIE, au contraire du PCN, **prend donc en compte les ions qui ne se sorbent pas spécifiquement**. La distance x dépend du type d'ions sorbés non spécifiquement et correspond au plan de cisaillement défini dans la suite de ce manuscrit. Il peut être déterminé par des **mesures de mobilité des particules** (méthodes électrocinétiques) et correspond au pH auquel la **mobilité des particules est nulle** et où le **potentiel s'annule** ($\zeta = 0$ mV). Ce pH correspond donc au zéro de la charge globale (**surface + espèces adsorbées spécifiquement ou non**).

Si seuls les ions H^+ et OH^- participent au potentiel de surface, c'est-à-dire en absence d'autres ions sorbés (spécifiquement ou non), le PCN, le PZNPC et le PIE sont confondus ($pH_{PCN} = pH_{PZNPC} = pH_{PIE}$).

La précédente partie était consacrée à la description de l'apparition de la charge de surface et ces conséquences sur le caractère acido-basique qu'un oxyde adopte à sa mise en contact avec une solution aqueuse. Le paragraphe suivant synthétise les différents modèles couramment utilisés pour décrire l'organisation des ions à l'interface solide - solution aqueuse.

1.2.1.2.2 Structure de l'interface

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la mise en suspension d'un solide en solution aqueuse induit une charge de surface et un réarrangement des molécules d'eau au voisinage de la surface. Cette réorganisation des couches de solvation correspondant aux premières couches d'eau physisorbées peut s'étendre de quelques angströms à plusieurs dizaines d'angströms ^[19] dans le cas des oxydes.

L'eau exempte de tout soluté présente une structure qui est définie par un réseau de liaisons hydrogènes. Lorsqu'un ion ou une particule solide est introduit dans l'eau, le réseau de molécules d'eau est perturbé et les liaisons hydrogènes modifiées, ainsi la structure de l'eau n'est pas la même dans une eau contenant des impuretés (ions ou suspensions solides) que dans l'eau pure. La réorganisation des molécules d'eau varie en fonction du type d'impureté. Le réseau de liaisons hydrogènes rend facile la diffusion des ions H^+ et OH^- vers la surface du solide. Au voisinage d'un matériau solide, le réarrangement des molécules d'eau est influencé par la polarisation ($S \leftarrow O$) des groupements de surface et par conséquent par la nature du (ou des) cation(s) composant(s) le matériau (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Point de charge nulle de différents oxydes ^[25].

Z	Oxyde	PCN
+II	MgO	$\approx 12,5$
	ZnO	9 – 10
+III	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5,5 – 9
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	6,5 – 10
+IV	TiO ₂	3,5 – 6,5
	SiO ₂	2 – 4
+V	Sb ₂ O ₅	$\approx 0,5$
+VI	WO ₃	$\approx 0,4$

Les pH de point de charge nulle des oxydes répertoriés dans la littérature s'étendent sur toute la gamme de pH comme l'illustrent les quelques exemples présentés dans le Tableau I-1. Ce tableau met également en évidence la diminution du pH de point de charge nulle lorsque la densité de charge du cation augmente.

L'arrangement des molécules d'eau vicinales peut être schématisé par différentes couches plus ou moins organisées en fonction du cation et de moins en moins structurées lorsque la distance au solide augmente. La couche d'eau la plus structurée constitue la « couche compacte de Stern ». Le « plan de cisaillement » correspond à la zone intermédiaire où l'eau n'a pas l'organisation qu'elle adopterait dans l'eau exempte de solide (cœur de la solution) mais où elle n'est pas aussi ordonnée que les premières couches d'eau voisines de la surface (fortement structurées). Cette zone de transition est caractérisée par une viscosité minimale du solvant ^[26].

La charge superficielle du solide σ_0 , a pour effet de créer des forces électrostatiques entre les ions en solution et la surface du matériau. Mais cette composante électrostatique est associée à une composante chimique qui ne dépend que de l'ion considéré et peut être exprimée par la loi d'action de masse. L'enthalpie libre de sorption ΔG_{sorp} est donc définie en fonction de deux composantes selon l'équation suivante :

$$\Delta G_{sorp} = \Delta G_{El} + \Delta G_{Ch} \quad \text{Eq. I-12}$$

où : ΔG_{El} est l'énergie correspondant à la composante électrostatique et quantifie l'influence de la charge de surface,

ΔG_{Ch} est l'énergie liée à la composante chimique et correspond à l'énergie de fixation de l'ion sur une surface neutre.

Les forces électrostatiques vont donc influencer l'organisation des ions en solution au voisinage du solide. Les « contre-ions » présents en solution sont attirés par la surface alors que les « co-ions » (ions de même charge que la charge de surface) sont repoussés par la surface. Il se forme ainsi des couches de contre-ions et de co-ions au voisinage de la surface. Les interactions entre les ions en solution et la surface du solide sont donc dépendantes des forces électrostatiques mises en jeu et par conséquent de la charge portée par les ions en solution et celle portée par la surface. Des ions ayant une densité de charge faible ne peuvent pas pénétrer dans la couche d'eau vicinale de la surface qui est très ordonnée.

La localisation des ions peut être définie selon différents plans (délimitant des couches) selon la manière d'appréhender l'interface. La limite de la couche de Stern est imposée par la distance minimale d'approche des ions et cette limite peut être assimilée à un plan défini comme le « plan externe de Helmholtz » dans le cas où les ions sont solvatés et comme le « plan interne de Helmholtz » dans le cas où ils ne sont pas solvatés. La couche compacte de Stern est délimitée par le plan interne de Helmholtz et la « couche diffuse » par le plan externe de Helmholtz.

La charge de surface (σ_0) induit un potentiel électrostatique à la surface du matériau (ψ_0). La charge de la couche diffuse (σ_d) est telle que l'électroneutralité soit respectée, c'est-à-dire qu'elle compense exactement la charge de surface ($\sigma_0 + \sigma_d = 0$). σ_d engendre un potentiel électrostatique (ψ_d) au plan externe de Helmholtz, c'est-à-dire au

début de la couche diffuse, Ce potentiel peut être déterminé expérimentalement à partir de mesure de mobilité électrophorétique et peut être assimilé au potentiel électrocinétique zêta (ζ) [27,28]. Il existe donc un gradient de potentiel entre la surface du matériau et la solution aqueuse qui impacte le comportement des ions à proximité de la surface. La description de ce gradient de potentiel est fonction du modèle choisi pour décrire l'interface.

L'ensemble de ces descriptions de l'interface selon différents plans correspond en effet à des modèles développés afin de décrire l'évolution du potentiel et la distribution de la charge au voisinage de la surface, en fonction de l'acidité du milieu. Ces modèles utilisent les lois d'action de masse et les bilans de matière pour décrire les réactions interfaciales mais diffèrent dans la description de la position des différentes espèces à l'interface et par les équations reliant le potentiel et la charge de surface. Nous détaillerons quatre de ces modèles dans ce travail : **le modèle à capacitance constante, le modèle de la couche diffuse, le modèle de Stern et le modèle de la triple couche** qui sont couramment utilisés dans la littérature pour décrire l'interface solide-solution aqueuse dans le cas des oxydes et hydroxydes.

1.2.1.2.2.1 Modèle à capacitance constante

Ce modèle, également nommé le **modèle de Helmholtz**, consiste à considérer que les ions se sorbent sur la surface du matériau et que la charge de surface est compensée par des ions de charge opposée (les contre-ions) qui constituent la couche diffuse.

Dans ce modèle, la répartition des contre-ions dans la double couche électrique n'est pas décrite mais la charge de surface (σ_0) est entièrement compensée par des contre-ions placés sur le plan ψ_d qui est situé à une distance d de la surface ($\sigma_0 + \sigma_d = 0$). Ces contre-ions constituent une couche homogène de constante diélectrique donnée. Ce modèle doit, en théorie, être utilisé pour des forces ioniques élevées (supérieures à 0,1 M) ou pour des surfaces présentant de faibles valeurs de potentiel (inférieures à 25 mV). La géométrie de la zone interfaciale est similaire à celle adoptée par un condensateur plan de capacitance C .

La relation entre la charge et le potentiel de surface est dans ce modèle très simple :

$$\sigma_0 = C \cdot \Psi_0 \quad \text{Eq. I-13}$$

où C , la capacitance exprimée en F.m^{-2} est une constante pour une force ionique donnée et s'exprime en fonction de la distance d des ions à l'interface, de la permittivité du vide ϵ_0 et de la permittivité relative du milieu ϵ_r .

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{d} \quad \text{Eq. I-14}$$

ϵ_r est supposée constante dans l'espace considéré et est définie en fonction de la constante diélectrique de l'eau ϵ et la permittivité du vide ϵ_0 selon l'équation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{Eq. I-15}$$

La constante diélectrique du milieu étant dépendante de la température, la capacitance C est donc également dépendante de la température : une variation de ce paramètre peut donc être attendue au cours de la modélisation des titrages réalisés aux différentes températures.

Ce modèle comprend **quatre paramètres** ajustables : **les deux constantes d'acidité K_+ et K_- , le nombre total de sites de surface et la capacitance C associée à la couche compacte.**

La Figure I-3 illustre les variations de potentiel en fonction de la distance des contre-ions à la surface.

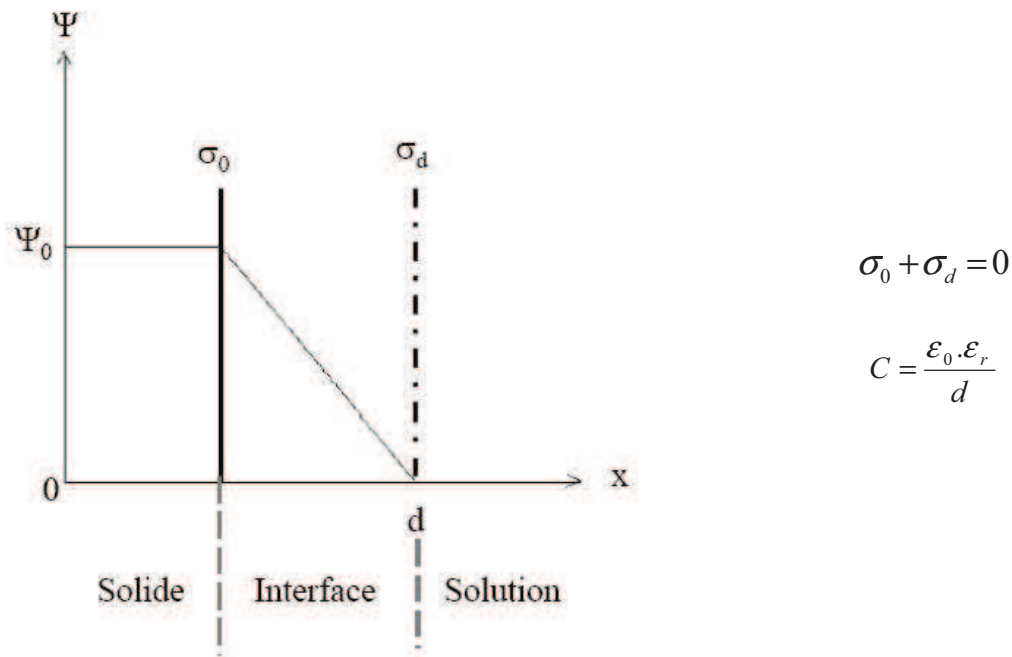


Figure I-3 - Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle à capacitance constante, Ψ_0 représente le potentiel de surface, σ_0 la charge de surface et σ_d la charge au plan d ^[29,30].

1.2.1.2.2.2 Modèle de la couche diffuse

Contrairement au modèle à capacitance constante, le modèle de la couche diffuse, aussi appelé modèle de Gouy et Chapman, permet de décrire la répartition des contre-ions dans la zone interfaciale.

Les ions étant considérés comme sorbés dans le même plan que les ions H^+ , ils sont considérés, comme dans le modèle à capacitance constante, comme faisant partie de la surface et participent par conséquent à la charge superficielle globale (σ_0). Comme dans le modèle à capacitance constante, la charge σ_0 est compensée par la charge σ_d des contre-ions (l'électroneutralité est ainsi respectée : $\sigma_0 + \sigma_d = 0$). Mais ces contre-ions sont situés dans une couche diffuse. En effet, contrairement au modèle de Helmholtz où les contre-ions sont supposés rester figés, dans le modèle de Gouy et Chapman, ils sont dispersés sous l'action de l'agitation thermique d'où la notion de couche diffuse. La concentration en contre-ions diminue avec l'augmentation de la distance ions / surface, au contraire de celle des co-ions qui augmente avec la distance et la répartition des charges dans la couche diffuse ne résulte que des forces électrostatiques, ce modèle permet donc de calculer le terme électrostatique.

Dans ce modèle, la charge σ_0 est définie selon l'équation suivante :

$$\sigma_0 = (8R.T.\epsilon_r.\epsilon_0.I.10^3)^{1/2} \sinh\left(\frac{z.F.\Psi_0}{2R.T}\right) \quad \text{Eq. I-16}$$

où : R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

T est la température absolue (en K),

ϵ_r est la permittivité relative du milieu à 25°C ($\epsilon_r=78,5$),

ϵ_0 est la permittivité dans le vide ($\epsilon_0=8,854.10^{-12} \text{ C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$),

I est la force ionique (en mol.L^{-1}),

z est la valence des ions de l'électrolyte (supposé symétrique),

F est la constante de Faraday ($F = 96495 \text{ C.mol}^{-1}$),

Ψ_0 est le potentiel de surface (en V)

Qui devient donc à 25°C :

$$\sigma_0 = 0,1174.I^{1/2} \sinh\left(\frac{z.F.\Psi_0}{2R.T}\right) \quad \text{Eq. I-17}$$

Ce modèle permet donc de prendre en compte l'effet de la force ionique (l'épaisseur de la couche est inversement proportionnelle à la force ionique) mais il n'est généralement applicable que pour des forces ioniques faibles (inférieures à 0,1 M). Il ne comporte que **trois paramètres** ajustables, à savoir, **les deux constantes d'acidité K_+ et K_- et le nombre total de sites de surface**. La Figure I-4 présente la répartition des ions à l'interface selon le modèle de la couche diffuse.

La modèle à capacitance constante est donc un cas particulier du modèle de la couche diffuse.

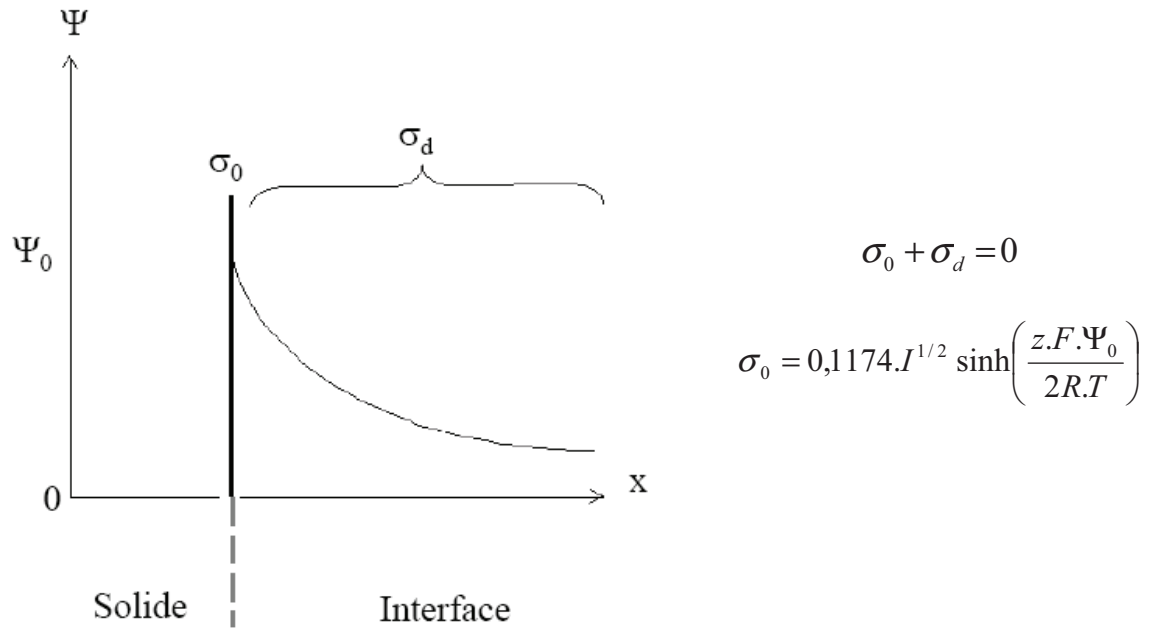


Figure I-4 : Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de la couche diffuse, Ψ_0 représente le potentiel de surface, σ_0 la charge de surface et σ_d la charge de la couche diffuse ^[29,30].

1.2.1.2.2.3 Modèle de Stern

Le modèle de Stern combine les deux modèles précédemment énoncés et décrit les ions comme des particules de taille finie.

La limite de la couche de Stern correspond à la distance minimale d'approche des ions à la surface. Le plan de Stern, noté β , est le plan situé à cette distance et la charge des ions dans ce plan est notée σ_β . Les ions localisés dans ce plan β compensent une partie de la charge de surface et les ions présents dans la couche diffuse compensent l'autre partie. Ainsi l'électroneutralité est respectée ($\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$). La Figure I-5 illustre ce modèle.

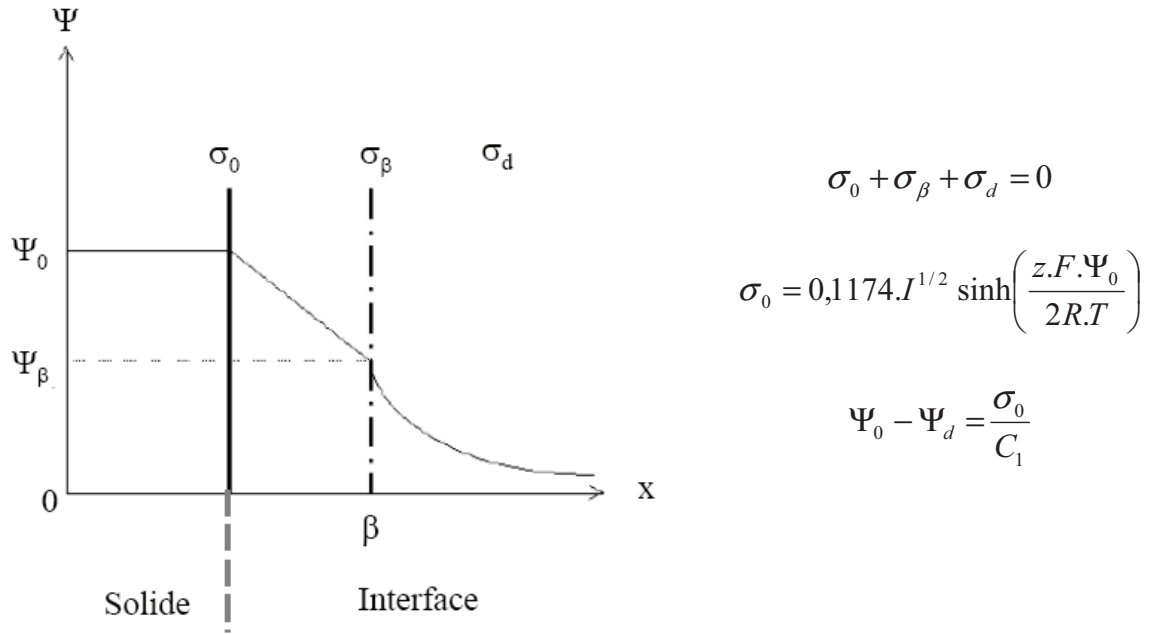


Figure I-5 - Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Stern, ψ_0 représente le potentiel de surface, ψ_β le potentiel au plan β , σ_0 la charge de surface, σ_β la charge au plan β , et σ_d la charge de la couche diffuse ^[29,30].

1.2.1.2.2.4 Modèle de la triple couche

Ce modèle, aussi appelé modèle de Graham, est plus complet que les précédents. En effet, il permet de prendre en compte à la fois les ions sorbés spécifiquement en sphère interne, ceux sorbés en sphère externe et ceux localisés dans la couche diffuse.

Un premier plan est défini par la surface. Les ions H^+ ainsi que les ions spécifiquement sorbés se fixent à la surface du solide dans ce plan noté « O » qui est défini par la charge de surface σ_0 et auquel le potentiel est noté ψ_0 . Les ions sorbés dans ce plan sont des ions non solvatés formant des complexes de sphère interne.

Les ions solvatés ou présentant une affinité plus faible pour la surface vont se sorber dans un second plan, le plan interne de Helmholtz (PIH), noté β , qui est soumis à un potentiel ψ_β . Les ions placés dans ce plan déterminent la charge σ_β .

Enfin le troisième plan, le plan externe de Helmholtz (PEH), noté d , correspond, comme explicité précédemment, à la distance minimale d'approche des contre-ions et est

soumis au potentiel ψ_d . Au-delà de ce plan se trouve la couche diffuse où la densité de charge est notée σ_d comme l'illustre la figure 5.

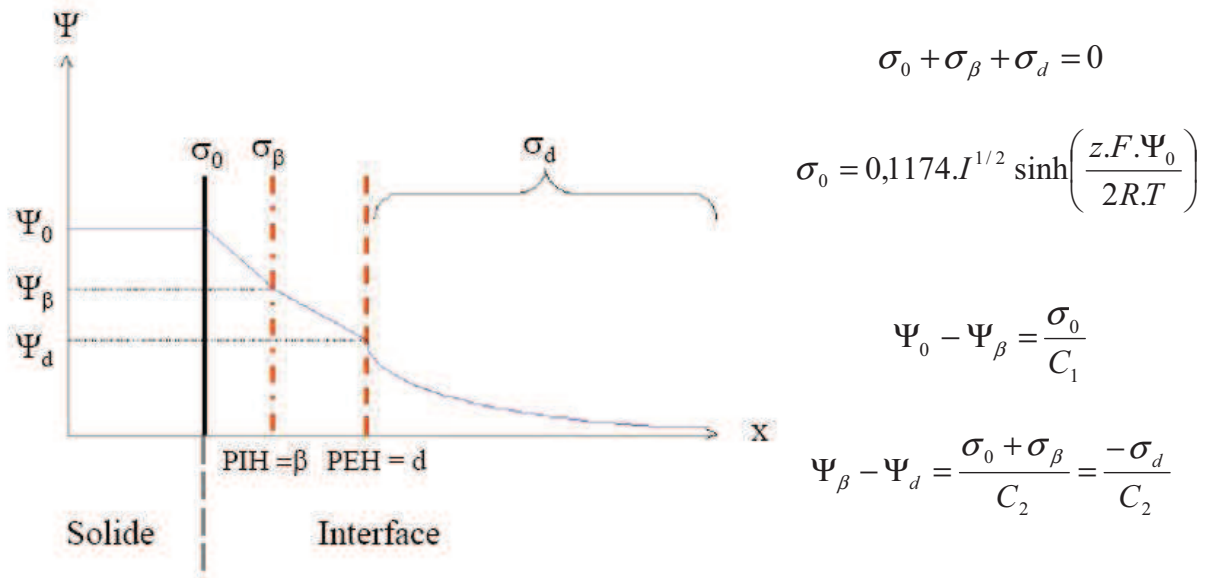


Figure I-6 - Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de la triple couche, ψ_0 représente le potentiel de surface, ψ_β le potentiel au plan β , ψ_d le potentiel au plan d , σ_0 la charge de surface, σ_β la charge au plan β , et σ_d la charge de la couche diffuse ^[29,30].

L'électroneutralité est respectée ainsi $\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$

Ce modèle prévoit une forte dépendance de la formation des complexes de sphère externe vis-à-vis de la force ionique, les complexes de sphère interne n'étant quant à eux que peu affectés par ce paramètre.

Ce modèle se distingue du modèle de Stern par la prise en compte de la variation du potentiel entre les plans β et d .

Bien que ce modèle soit plus complet que ceux décrits précédemment, il a l'inconvénient de faire intervenir, dans le cas où l'on considère un site amphotère, **sept paramètres** ajustables (les deux constantes d'acidité K_+ et K_- , le nombre total de sites de surface, les capacitances C_1 et C_2 et les constantes de formation des paires d'ions dans le cas des complexes de sphère externe).

1.2.1.2.2.5 Choix du modèle

Les modèles à capacitance constante, de la couche diffuse et de Stern ont l'avantage de présenter un nombre raisonnable de paramètres ajustables. Le modèle de la triple couche décrit quant à lui de façon plus précise la répartition des ions à l'interface mais présente un nombre important de paramètres ajustables qui ne sont pas tous accessibles expérimentalement, il y a donc un nombre important de degrés de liberté. Notre choix s'est donc orienté vers un modèle permettant de limiter le nombre de paramètres ajustables. Compte tenu de la force ionique à laquelle les expériences ont été réalisées (1 M) nous avons choisi d'utiliser le modèle à capacitance constante pour décrire la structure de l'interface. En effet, à force ionique élevée, il y a contraction de la double couche électrique, on peut donc considérer que la répartition des ions est homogène dans cette zone. De plus, Ordoñez-Regil *et al.* ^[18] ont réalisé une étude de la sorption de l'uranyle sur la monazite à température ambiante et ont utilisé le modèle à capacitance constante pour modéliser leurs données. L'utilisation de ce même modèle nous permettra par conséquent de comparer plus aisément nos résultats à ceux de la littérature.

Le modèle choisi pour décrire la structure de l'eau à l'interface solide-solution aqueuse ainsi que les phénomènes de sorption au cours de ce travail est donc le **modèle à capacitance constante** (CCM) en raison de la force ionique élevée à laquelle les expériences ont été réalisées.

1.2.2 DENSITE DE SITES

La densité de sites est un paramètre fondamental dans les expériences de sorption. En effet, il est important de se situer en dessous de la saturation des sites de surface au cours de ces expériences afin d'éviter les interactions latérales de type coulombien et les phénomènes de précipitation de surface.

La méthode expérimentale la plus courante et la plus facile à mettre en œuvre pour déterminer la densité de sites est le titrage potentiométrique. Cette méthode consiste à réaliser le titrage potentiométrique d'un solide en suspension dans une solution aqueuse et de cette même solution exempte de solide et de déterminer par calcul la densité de sites. Le protocole et les détails du calcul donnant accès à ce paramètre sont développés au chapitre II.

Une autre méthode consiste à s'intéresser à la structure cristallographique du solide pour déterminer la densité de sites. Cremel ^[28] a ainsi déterminé la densité de sites des différents type de site de TiO₂. Il est dans notre cas impossible d'accéder à la densité de sites par des considérations cristallographiques puisque nos échantillons sont polycristallins.

Cette partie nous a permis de définir l'interface solide-solution aqueuse et de comprendre comment les molécules d'eau et les ions en solution se comportent au voisinage de la surface d'un solide. Nous avons également défini différentes grandeurs accessibles expérimentalement ou par modélisation. Nous allons à présent nous intéresser à la réactivité des oxydes, vis-à-vis de l'eau.

I.3 REACTIVITE DES SURFACES MINERALES VIS-A-VIS DE L'EAU

L'organisation des molécules d'eau est affectée par la présence d'un solide dans une solution. De nombreux auteurs ont étudié le comportement de suspensions vis-à-vis de l'eau.

Dans cette partie nous nous intéresserons aux travaux sur la réactivité de l'eau sur des oxydes en s'appuyant sur l'exemple de la phase rutil de l'oxyde de titane qui est un système relativement simple, largement étudié et qui était un candidat potentiel comme composé méthodologique pour le présent travail bien qu'il ait été écarté en raison des résultats obtenus par mesures calorimétriques. Les observations et résultats répertoriés dans la littérature sur les interactions entre l'eau et la monazite, LaPO₄ et de la magnétite, Fe₃O₄ seront également brièvement décrits.

La position du point de charge nulle, qui est un paramètre important dans l'étude du comportement acido-basique d'une surface solide, est influencée par les traitements physico-chimiques et thermiques subis par le matériau considéré. Ainsi pour un même oxyde, les valeurs de pH_{PCN} rapportées dans la littérature sont variables (Tableau I-2). La voie de synthèse influence donc la réactivité du matériau. Aussi, il est important de réaliser l'ensemble des expériences de l'étude de sorption (de la caractérisation physico-chimique à l'étude des phénomènes de sorption) sur un substrat provenant d'un même et seul lot. Des lots présentant les mêmes caractéristiques étant disponibles en grande quantité pour TiO₂, une étude complète peut être réalisée sur un stock homogène de poudre, ce qui avait conforté notre choix de ce substrat comme composé méthodologique. La monazite ayant, quant à elle, été synthétisée par nos soins, il sera nécessaire de déterminer ses paramètres physico-chimiques

(pH_{PCN} et constantes d'équilibres) bien qu'une étude ait d'ores et déjà été réalisée sur ce substrat par Ordoñez-Regil *et al.* ^[18] à température ambiante.

Tableau I-2 : pH de point de charge nulle de différents oxydes ^[25].

Oxyde	pH_{PCN}
ZnO	9 – 10
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5,5 – 9
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	6,5 – 10
TiO ₂	3,5 – 6,5
SiO ₂	2 – 4

D'autres facteurs peuvent modifier la réactivité de surface d'un solide. En effet, les équilibres acido-basiques se produisant à l'interface solide-solution aqueuse sont également dépendants du milieu (type d'électrolyte, force ionique), puisque les ions constitutifs de la solution peuvent se sorber ou non sur le substrat. La température à laquelle l'expérience est réalisée ou encore la face cristalline étudiée sont également des paramètres impactant sur les propriétés acido-basiques du substrat.

Ainsi, la valeur moyenne du pH_{PCN} de la phase rutile de TiO₂ sur 49 études référencées s'élève à 5,36 avec une déviation standard de 0,83 ^[31].

On comprend aisément que l'électrolyte, s'il se sorbe spécifiquement, peut influencer la position du pH_{PCN} de par la définition même du PCN énoncée précédemment. En effet, la sorption d'un cation ou d'un anion à la surface du matériau va engendrer la libération ou la sorption d'un ou plusieurs proton(s) de surface afin de conserver l'électroneutralité, ainsi le pH variera alors que la charge globale de la surface restera nulle. Il existe donc une disparité des valeurs de pH_{PCN} obtenues pour un même solide qui provient de l'électrolyte utilisé et/ou de sa concentration. Le Tableau I-3 présente quelques valeurs de pH_{PCN} obtenues pour la phase rutile TiO₂ dans différents milieux (milieux considérés comme indifférents vis-à-vis de la surface de TiO₂) et par différentes méthodes.

Tableau I-3 : pH de point de charge nulle de la phase rutile de TiO₂

Milieu	Méthode de détermination	pH _{PCN}	Référence
KNO ₃ 0,5 M	Titration en masse	5,7	[8]
NaCl 0,03 à 1,1 M	Titration potentiométrique	5,4	[3]
NaClO ₄ 10 ⁻³ à 10 ⁻¹ M	Zétamétrie	4,8	[32]
NaClO ₄ 10 ⁻² à 1M	Titration potentiométrique	5.9	[33]

La réactivité de la monazite LaPO₄ vis-à-vis de l'eau a été peu étudiée. Ordoñez-Regil *et al.* ^[18], ont déterminé le pH de point de charge nulle de LaPO₄ par mesure de mobilité électrophorétique en milieu KNO₃ à 0,1 M et 0,05 M, le pH_{PCN} s'élève à 3,5 à 25°C et est, dans les conditions expérimentales choisies par ces auteurs, égale au pH_{PIE}.

Des études ont également été réalisées sur des composés phosphatés tels que La(PO₃)₃, ZrP₂O₇, Zr₂O(PO₄)₂ ou Ca₁₀(PO₄)₅CO₃(F,OH)₃. Le Tableau I-4 rassemble quelques valeurs de pH de point de charge nulle ou de pH de point isoélectrique recensées dans la littérature pour ces substrats.

Tableau I-4 : pH de point de charge nulle ou point isoélectrique de divers substrats phosphatés à 25°C.

Substrat	Méthode de détermination	pH _{PCN} ou pH _{PIE}	Référence
LaPO ₄	Mobilité électrophorétique	3,5	[18]
La(PO ₃) ₃	Mobilité électrophorétique	≈3	[12]
ZrP ₂ O ₇	Mobilité électrophorétique	3,6	[34]
ZrP ₂ O ₇	Titration en masse	2,6	[35]
Zr ₂ O(PO ₄) ₂	Mobilité électrophorétique	4,0	[34]
Ca ₁₀ (PO ₄) ₅ CO ₃ (F,OH) ₃	Mobilité électrophorétique	6,3	[36]

Les valeurs de pH de point de charge nulle des composés phosphatés recensés dans la littérature sont en général comprises entre 3 et 7. Le point de charge nulle de la monazite synthétisée lors de cette étude est donc attendu à un pH inférieur à 7 unités.

Le pH de point de charge nulle de la magnétite, en milieu KCl à 10⁻² M, à 25°C s'élève, quant à lui, à 6,4 selon Mansour ^[1] et à 6,2 selon Barale ^[37]. La magnétite utilisée étant issue du même lot que celle utilisée par ces auteurs, on s'attend à obtenir un pH de point de charge nulle du même ordre de grandeur. Cependant, les expériences n'étant pas réalisées

dans le même milieu et à la même force ionique, la détermination du point de charge nulle de la magnétite sera tout de même réalisée dans ce travail.

Enfin, la température, bien que son influence ne soit encore que peu étudiée, peut également modifier la réactivité de surface des oxydes. La détermination du point de charge nulle est limitée par la difficulté de la mesure du pH en température. Cependant plusieurs auteurs ont mesuré le pH de point de charge nulle d'oxydes à des températures s'étendant de 25°C à 95°C. Bérubé *et al.* ^[33] (Tableau I-5) ainsi que Fokkink *et al.* ^[38], ont étudié l'influence de la température sur le point de charge nulle de la phase rutil de TiO₂. D'autres auteurs se sont intéressés à la magnétite Fe₃O₄ ^[1,39,40], à l'hématite Fe₂O₃ ^[38] ou encore à l'alumine Al₂O₃ ^[40]. Tous ces auteurs ont montré que le pH_{PCN} diminue lorsque la température augmente. De plus, il a été mis en évidence que cette évolution suit celle de ½ pK_e (K_e étant le produit ionique de l'eau). D'autre part, la différence entre pH_{PCN} et ½ pK_e est relativement constante sur l'intervalle de température considéré hormis pour la magnétite où la différence augmente avec la température ^[39,40].

Tableau I-5 : Evolution du pH de point de charge nulle de la phase rutil de TiO₂ en fonction de la température en milieu NaCl ^[33].

Température	pH _{PCN}
25°C	6,00
50°C	5,67
75°C	5,50
95°C	5,35

L'influence de la température sur les propriétés acido-basiques de la magnétite et en particulier sur la position du point de charge nulle a déjà été étudiée par plusieurs auteurs ^[1,39,40]. Le pH_{PCN} varie de 6,8 et 6,1 entre 5°C et 320°C en passant par un minimum à 170°C où le pH_{PCN} s'élève à 5,5 ^[1]. Les résultats obtenus par ces derniers auteurs figurent dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Evolution du pH de point de charge nulle de la magnétite en fonction de la température déterminé par titrage en masse en milieu KCl 10^{-2} M ^[1].

Température	pH _{PCN}
5°C	6,8
25°C	6,4
170°C	5,5
320°C	6,1

L'influence de la température sur les propriétés acido-basiques des oxydes sera discutée plus amplement au chapitre II au regard des résultats obtenus sur les substrats étudiés dans ce travail (LaPO₄ et Fe₃O₄).

De nombreux facteurs peuvent modifier les propriétés acido-basiques de la surface d'un oxyde. Aussi, il est nécessaire de rester prudent quant au choix des conditions expérimentales et lors de la comparaison des résultats obtenus sur des solides *a priori* identiques. Chaque modification des conditions expérimentales (synthèse du substrat, choix du sel de fond, force ionique, température...), même minime, peut impacter de manière significative la réactivité de la surface.

CONCLUSION

La magnétite est l'un des principaux dépôts poreux issus de la dégradation des tubes de générateurs de vapeur des REP et est un produit de corrosion des colis métalliques destinés au stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond. Il est donc fondamental de pouvoir prédire son comportement vis-à-vis d'actinides. L'uranyle a été choisi comme modèle des actinyles en raison de ses propriétés fluorescentes ainsi que de l'activité manipulée qui le rend moins contraignant. Les phénomènes d'oxydo-réduction pouvant se produire à la surface de la magnétite et sa solubilité en font un composé complexe, un composé modèle a donc été choisi afin de mieux appréhender les phénomènes se produisant à l'interface magnétite - uranyle. La monazite a été choisie comme composé modèle pour ses caractéristiques telles que sa faible solubilité et ses propriétés vis-à-vis de la sorption de l'uranyle. En effet, les groupements phosphates sont de forts complexants et des tests préalables de mesures calorimétriques ont mis en évidence des chaleurs significatives associées aux phénomènes d'hydratation et de sorption de l'uranyle sur ce substrat, permettant une étude de l'influence de la température sur ces phénomènes.

L'interface solide - solution aqueuse sera décrite par le modèle à capacitance constante en raison de la force ionique élevée (1 M) à laquelle les expériences ont été réalisées.

Par ailleurs, ce chapitre a permis de mettre en évidence l'impact des conditions expérimentales (électrolyte, force ionique ...) sur les propriétés acido-basiques des matériaux.

Bibliographie

- 1 **Mansour** C., “Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression”, *Thèse de l’université Pierre et Marie Curie, Spécialité Chimie analytique*, Soutenue en **2007**.
- 2 **Boursier** J.M., Dupin M., Gosset P. and Rouillon Y., “Secondary side corrosion of French PWR steam generator tubing: contribution of surface analyses to the understanding of degradation process”, *Proceedings of the 9th International conference on environmental degradation of materials in nuclear power systems – Water reactors, Newport Beach (CA)*, **1999**, pp 555-566, *Edited by F.P. Ford, S Bruemmer and G.S. Was, The Minerals, Metals & Materials Society*.
- 3 **Machesky** M.L., Wesolowski D.J., Palmer D.A. and Ichiro-Hayashi K., “Potentiometric Titrations of rutile Suspensions to 250°C”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, 200, pp 298-309.
- 4 **Catalette** H., Dumonceau J. and Ollar P., “Sorption of cesium, barium and europium on magnetite”, *Journal of Contaminant Hydrology*, **1998**, 35, pp 151-159.
- 5 **Missana** T., García-Gutiérrez M. and Fernández G.-G., “Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: Experimental study and surface complexation modelling”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67, No 14, pp 2543-2550.
- 6 **Mansour** C., Lefèvre G., Pavageau E.M., Catalette H., Fédoroff M. and Zanna S., “Sorption of sulfate ions onto magnetite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 331, pp 77-82.
- 7 **El Aamrani** S., Giménez J., Rovira M. Seco F., Grive M., Bruno J., Duro L. and de Pablo J.G., “A spectroscopic study of uranium(VI) interaction with magnetite”, *Applied Surface Science*, **2007**, 253, pp 8794–8797.
- 8 **Vandenborre** J., “Etude multi-échelle des mécanismes d'interaction des ions aquo uranyle avec les surfaces de l'oxyde de titane (poudres et monocristaux)”, *Thèse Université Paris XI*, Soutenue en **2005**.

-
- 9 **Den Auwer** C., Drot R., Conradson S.D., Gailhanou M. and Mustre de Leon J., “Grazing incidence XAFS spectroscopy of uranyl sorbed onto TiO₂”, *New Journal of Chemistry*, **2003**, 27, pp 648-655.
- 10 **Drot** R., Roques J. and Simoni E., “Molecular approach of the uranyl/mineral interfacial phenomena, *Comptes Rendus Chimie*”, **2007**, 10, pp 1078-1091.
- 11 **Lefèvre** G., Kneppers J. and Fédoroff M., “Sorption of uranyl ions on titanium oxide studied by ATR-IR spectroscopy”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 327, pp 15-20.
- 12 **Ordoñez-Regil** E., Drot R., Simoni E. and Ehrhardt J.J., “Sorption of Uranium(VI) onto Lanthanum Phosphate”, *Langmuir*, **2002**, 18, pp 7977-7984.
- 13 **Bregiroux** D., Audubert F., Charpentier T., Sakellariou D. and Bernache-Assollant D. D., “Solid-state synthesis of monazite-type compounds LnPO₄ (Ln $\frac{1}{4}$ La to Gd)”, *Solid State Sciences*, **2007**, 9, pp 432-439.
- 14 **Sales** B.C., White C.W. and Boatner L.A., “A comparison of the corrosion characteristics of synthetic monazite and borosilicate glass containing simulated nuclear defense waste”, *Nuclear and Chemical Waste Management*, **1983**, 4, pp 281-289.
- 15 **Firsching** F.H. and Brune S.N., “Solubility Products of the Trivalent Rare-Earth Phosphates”, *American Chemical Society*, **1991**, 36, pp 93-95.
- 16 **Brandel** V., Dacheux N., Genet M., Pichot E. and Thomas A.C., “Thorium phosphates as matrices for radionuclide immobilisation”, in “The environmental Challenges of Nuclear Disarmament” by Baca T.E. and Florkowski T., *Kluwer Academic Publishers*, **2000**, pp 85-92.
- 17 **Liu** X. and Byrne R.H., “Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1997**, 61, No. 8, pp. 1625-1633.
- 18 **Ordoñez-Regil** E., Drot R. and Simoni E., “Surface complexation modeling of uranium(VI) sorbed onto lanthanum monophosphate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 263, pp 391-399.

-
- 19 **Michot**, L.J., Villieras F., François M., Bihannic I., Pelletier M. and Cases J.M., “Water organisation at the solid–aqueous solution interface”, *Comptes Rendus Geoscience*, **2002**, 334, pp 611-631.
- 20 **Dzombak** D. and Morel F., “Surface Complexation modeling : Hydrous Ferric Oxide”, *Wiley-Interscience, New-York*, **1990**.
- 21 **Jolivet** J.-P., “De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes”, *InterEditions et CNRS Editions*, **1994**.
- 22 **Thomas** F., Prélot B., Villieras F. and Cases J.M., “Electrochemical properties of solids at the aqueous-solid interface and heterogeneity of surface”, *Comptes Rendus Geoscience*, **2002**, 334, pp 633-648.
- 23 **Drot** R., “Sorption des ions U(VI) et Eu(III) à l'interface solution-solides phosphatés : Etude structurale et mécanismes”, *Thèse de l'Université de Paris XI Orsay*, Soutenue en **1998**.
- 24 **Kallay** N., Žalac S., Štefanić G., “Enthalpies of Reactions at the Metal Oxide/Aqueous Interface”, *Langmuir*, **1993**, 9, pp 3457-3460.
- 25 **Parks** G.A., “The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems”, *Chemical Reviews*, **1965**, 177
- 26 **Bérubé** Y.D., De Bruyn P.L., “Adsorption at the Rutile-Solution Interface II. Model of the Electrochemical Double Layer”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 28, pp 92-105.
- 27 **Delgado** A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K. and Lyklema, J., “Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 309, pp 194-224.
- 28 **Crémel** S., “Contribution à l'étude des interactions ions-surfaces : Application aux systèmes Se(IV), Se(VI), U(VI) sur TiO₂ rutile et Eu(III) sur dickite”, *Thèse l'Université Henri Poincaré, Nancy-I, Spécialité Chimie et Physico-chimie Moléculaires*, Soutenue en **2007**.

-
- 29 **Hunter** R.J., “Zeta potential in colloid science: Principles and applications”, *Academic Press*, London, **1981**.
- 30 **Hunter**, R. J., “Foundations of colloid science”, *Oxford University Press*, New York, **2001**.
- 31 **Kosmulski** M., “The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2002**, 99, pp 255–264.
- 32 **Svecova** L., Cremel S., Sirgucy C., Simonnot M.O., Sardin M., Dossot M. and Mercier-Bion F., “Comparison between batch and column experiments to determine the surface charge properties of rutile TiO₂ powder”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 325, pp 363-370
- 33 **Bérubé** Y.G. and De Bruyn P.L., “Adsorption at the Rutile-Solution Interface I. Thermodynamic and Experimental Study”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 27, pp 305-318.
- 34 **Drot** R., Lindecker C., Fourest B. and Simoni E., “Surface characterization of zirconium and thorium phosphate compounds”, *New Journal of Chemistry*, **1998**, 22, pp 1105-1109.
- 35 **Finck** N., “Effets de la température sur les mécanismes d'interaction entre les ions europium (III) et uranyle et le diphosphate de zirconium”, *Thèse de l'Université de Paris XI Orsay*, Soutenue en **2006**.
- 36 **Perrone** J., Fourest B. and Giffaut E., “Surface Characterization of Synthetic and Mineral Carbonate Fluoroapatites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, 249, pp 441–452.
- 37 **Barale** M., Mansour C., Carette F., Pavageau E.M., Catalette H. and Lefèvre G., “Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR primary water circuits from 5 to 320°C”, *Journal of Nuclear Materials*, **2008**, 381, pp. 302-308.
- 38 **Fokkink** L.G.J., De Keizer A. and Lyklema J., “Temperature Dependence of the Electrical Double Layer on Oxides: Rutile and Hematite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1989**, 127, pp 116-131.

39 **Blesa** M.A., Figliolia N.M., Maroto A.J.G. and Regazzoni A.E., “The influence of Temperature on the interface Magnetite-Aqueous Electrolyte Solution”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1984**, 101, pp 410-418.

40 **Tewari** P.H.and Mclean A.W., “Temperature dependence of point of zero charge of alumina and magnetite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1972**, 40, pp. 267-272.

Chapitre II :
Synthèse et
caractérisation
du composé modèle

Chapitre II : Synthèse et caractérisation du composé modèle

INTRODUCTION

L'interface, siège de la sorption, est un milieu complexe où coexistent le solide et la solution aqueuse contenant les ions potentiellement sorbés. La compréhension des phénomènes se déroulant à l'interface nécessite de caractériser parfaitement le solide d'un point de vue massif et d'un point de vue acido-basique :

- Etude du "**solide seul**" : **caractérisation physico-chimique du solide massif.**
- Etude du système "**solide + solution aqueuse**" : **caractérisation acido-basique de la suspension.**

Ce chapitre se propose de présenter dans une première partie les caractéristiques structurales de la monazite puis, dans une seconde partie, les résultats de l'étude des propriétés physico-chimiques de ce substrat.

Etude du "**solide seul**" :

Le protocole de synthèse de la monazite ainsi que les traitements (lavages et traitements thermiques) nécessaires à l'obtention d'un composé pur sont décrits dans ce chapitre. La surface spécifique de ce substrat a été mesurée et les phénomènes de dissolution pouvant intervenir au cours des différentes expériences menées au cours de ce travail ont été évalués à partir des données recensées dans la littérature.

Etude du système "**solide + solution aqueuse**" :

Le **pH de point de charge nulle** de la monazite a été déterminé par **titrage en masse** à différentes températures (de 25°C à 95°C) dans chacun des électrolytes choisis pour réaliser cette étude. Par ailleurs, des mesures directes, par **microcalorimétrie**, des chaleurs mises en jeu au cours du processus d'hydratation de la monazite ont été effectuées. Les **enthalpies associées aux équilibres acido-basiques** ainsi obtenues constituent une contrainte expérimentale pour déterminer, par **modélisation des courbes de titrages potentiométriques**, les **constantes d'équilibre acido-basiques** contrôlant la réactivité des sites de surface. Le modèle 1-pK a été préféré au modèle 2-pK pour simuler les données expérimentales en raison du nombre plus restreint de paramètres ajustables. Connaissant les

constantes d'équilibre à différentes températures, les enthalpies associées à ces équilibres acido-basiques ont été calculées à l'aide de l'expression intégrée de la loi de Van't Hoff. L'enthalpie d'hydratation obtenue par calcul devant être en accord avec celle déduite des mesures expérimentales. Bien que quelques études rapportent la détermination d'enthalpies associées aux phénomènes d'hydratation et de sorption à l'interface solide-liquide par mesure directe en utilisant un microcalorimètre TAM (Thermal Activity Monitor) ou par titrage microcalorimétrique ^[1-7], aucune étude recensée dans la littérature ne rapporte la mesure de chaleurs d'hydratation de minéraux ou de sorption d'ions en mettant en œuvre des expériences de microcalorimétrie de mélange. L'utilisation de cet appareil pour la mesure de chaleurs associées à ces phénomènes interfaciaux a donc nécessité une longue mise au point pour aboutir à des signaux d'amplitude significative et à des résultats répétables. Cette mise au point sera également décrite dans ce chapitre.

II.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

La préparation des substrats est une étape clé dans les études de sorption. En effet, la voie de synthèse, les traitements thermiques, les lavages ou encore le broyage sont autant d'étapes qui influencent le comportement physico-chimique du matériau. La réactivité d'une surface dépend non seulement de la composition chimique et de sa surface spécifique mais également de la structure cristallographique du composé (nous citerons pour exemple, la réactivité de TiO_2 qui diffère selon qu'il s'agit de la phase anatase ou de la phase rutile ^[8]). Dans le cas de la présente étude, l'orthophosphate de lanthane, LaPO_4 a été synthétisé au laboratoire. Des analyses par diffraction des rayons X ont permis d'en vérifier la pureté puis la surface spécifique a été déterminée par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET).

Cette partie est consacrée à la caractérisation de la monazite d'un point de vue cristallographique et chimique. Ces caractéristiques ainsi que les traitements préliminaires des poudres avant leur utilisation (traitements thermiques et lavages) influencent fortement la réactivité en solution. L'étape de caractérisation est donc primordiale pour la compréhension des phénomènes interfaciaux entre uranyle et solide.

II.1.1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

La monazite est un minéral cristallisant dans un système monoclinique. Son groupe d'espace est le groupe $\text{P2}_1/\text{n}$. La coordinence de l'atome de lanthane avec les atomes

d'oxygènes est de 9^[9]. Le polyèdre LaO₉ peut être décrit par un pentagone interpénétrant un tétraèdre. Le lanthane est reliée au groupe phosphate PO₄ par mise en commun de deux atomes d'oxygènes.

Le Tableau II-1 rassemble les paramètres cristallographiques de la monazite LaPO₄.

Tableau II-1 : Paramètres cristallographiques de LaPO₄^[9]

Système	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
a (Å)	6,825
b (Å)	7,057
c (Å)	6,482
β (°)	103,21
Z	4
M	233,88

La représentation de l'environnement de l'atome de lanthane dans LaPO₄ et la structure monoclinique de la monazite sont données sur la Figure II-1.

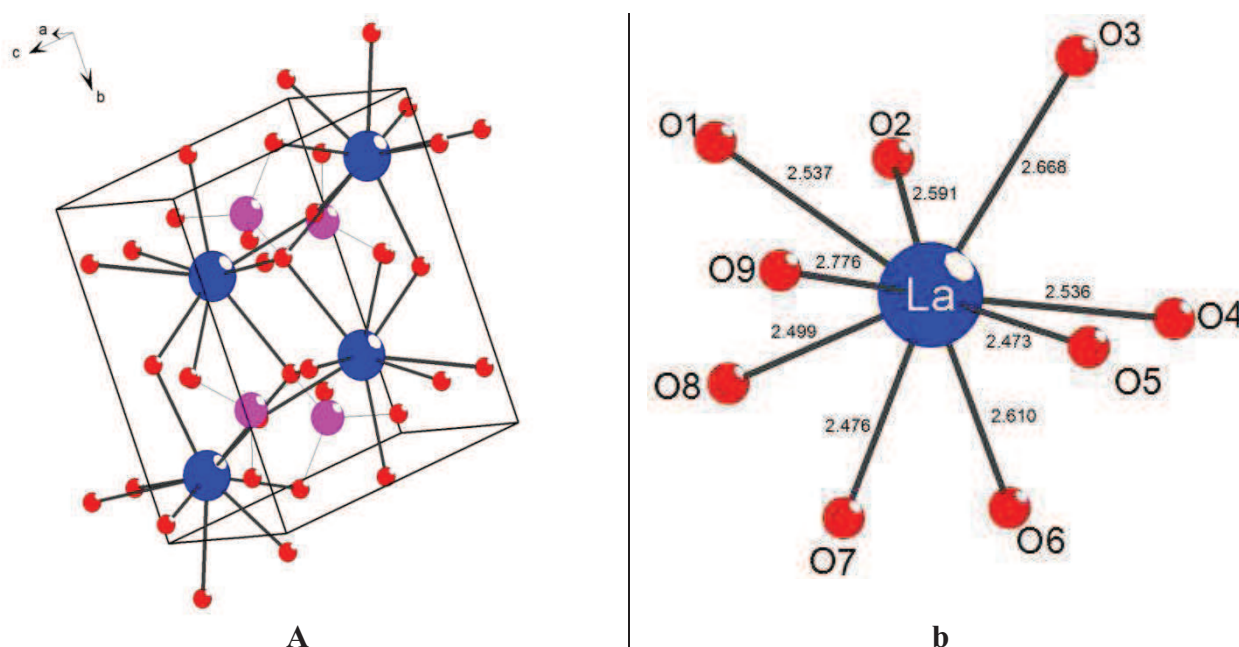


Figure II-1 : Représentation de la structure cristalline de la monazite (a) ; Représentation de l'environnement de l'atome de lanthane au sein de la monazite (b).

II.1.2. *SYNTHESE ET LAVAGES*

La pureté et l'homogénéité du monophosphate de lanthane (LaPO_4) sont conditionnées par la voie de synthèse et les traitements thermiques qui y sont associés mais également par le choix des réactifs.

Il existe, a priori, deux méthodes principales envisageables pour cette synthèse. La première, la synthèse par voie sèche, consiste en une réaction entre deux phases solides. La seconde, plus adaptée à l'obtention d'un matériau homogène et en quantité importante est la synthèse par voie humide qui consiste quant à elle à effectuer la complexation en solution aqueuse.

La synthèse de LaPO_4 a donc été réalisée par cette seconde voie compte tenu d'une part des quantités importantes mises en œuvre au cours de ce travail (environ 400 g) et d'autre part de la nécessité d'obtenir un matériau aussi homogène que possible. Le protocole de synthèse de LaPO_4 est décrit dans la littérature ^[10,11].

La complexation du cation par l'agent phosphatant a consisté à effectuer le mélange de solutions aqueuses de dihydrogénophosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) et de chlorure de lanthane ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dans les proportions stœchiométriques phosphate/cation, cependant un excès molaire d'environ 5 % d'agent phosphatant a été ajouté. Ces conditions conduisent à la formation d'un gel homogène tout en permettant que la totalité des cations ait réagit. Une fois le mélange réalisé, le gel obtenu est soumis à divers traitements thermiques.

Une première étape consistant en l'évaporation du gel à 150°C sur un banc de sable permet d'aboutir à l'obtention du précurseur. La seconde étape est quant à elle constituée de deux traitements thermiques successifs. Le précurseur est d'abord chauffé à 200°C pendant 4 heures afin d'éliminer l'eau et les substances volatiles. Le produit cristallisé est alors obtenu en traitant le composé à haute température (1000°C) pendant 24 heures.

La présence d'impureté, même en faible quantité, peut considérablement modifier les propriétés de surface du matériau ^[12]. La monazite synthétisée a donc été lavée afin d'éliminer les impuretés en surface ayant pu être introduites lors de la synthèse. Deux premiers lavages ont été effectués par mise en contact d'une solution basique d'hydroxyde de potassium à $\text{pH} = 12$ et de la poudre synthétisée durant 30 minutes. Ces lavages en milieu basique, rendent la surface négative et permettent d'éliminer les espèces anioniques fixées à la surface du matériau. La poudre est séparée de la solution par décantation et prélèvement du surnageant. Ces lavages sont succédés de deux lavages acides par mise en contact d'une solution d'acide

perchlorique à pH = 4 et de la poudre durant 30 minutes. La surface du matériau est ainsi rendue positive, ce qui permet d'éliminer les espèces cationiques présentes à la surface du matériau. De la même manière que pour les lavages en milieu basique, la poudre et la solution sont séparées en laissant décanter le mélange et en prélevant le surnageant. Enfin, le matériau est lavé par de l'eau Milli-Q, jusqu'à conductivité et pH constants. La poudre est alors récupérée par filtration et séchée dans un dessiccateur pendant 24 heures. La poudre ainsi obtenue est broyée à l'aide d'un pilon et d'un mortier.

Une fois le composé synthétisé et lavé, il est nécessaire d'en vérifier la pureté et de le caractériser. C'est dans cette optique qu'une analyse de la poudre obtenue a été réalisée par diffraction des rayons X.

II.1.3. DIFFRACTION DES RAYONS X

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type Röntgen (BRUKER AXS - D8 Advance) en utilisant la raie K α du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les analyses ont été réalisées pour des valeurs de 2θ comprises entre 20° et 45° avec un pas de $0,01^\circ$. La base de données JCPDS a été utilisée pour indexer les raies observées.

Le diffractogramme obtenu lors de l'analyse de la poudre d'orthophosphate de lanthane synthétisée au cours de cette thèse est présenté sur la Figure II-2, il a été comparé aux raies du diffractogramme de référence de LaPO_4 (Fiche JCPDS n°01-083-0661).

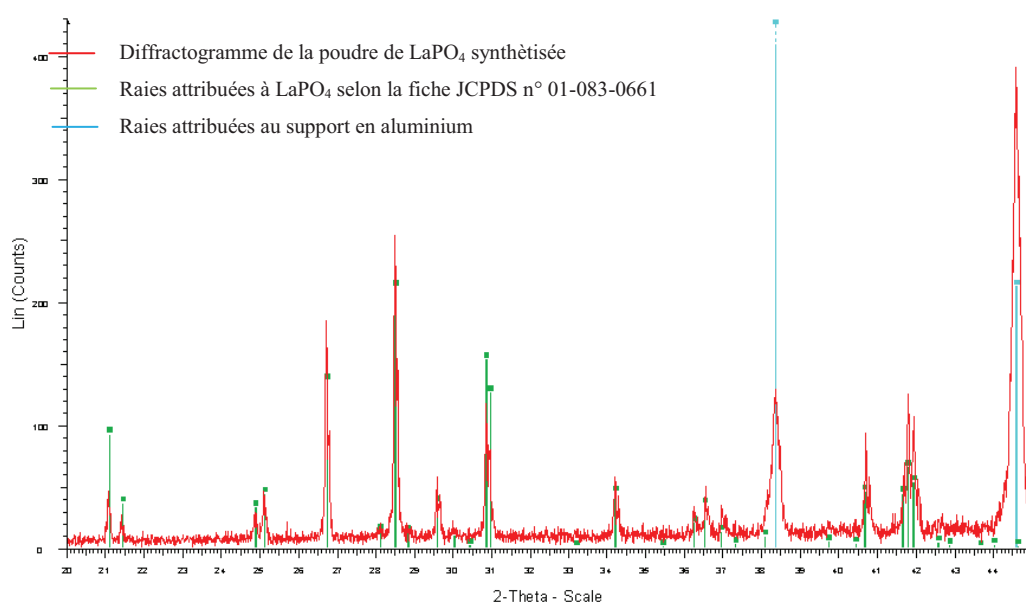


Figure II-2 : Diffractogramme de la poudre de LaPO_4 synthétisée.

Les raies observées aux angles $2\theta = 38,4^\circ$ et $2\theta = 44,6^\circ$ sont attribuées au support en aluminium. L'ensemble des autres raies est en accord avec celles observées sur le diffractogramme de référence (fiche JCPDS n°01-083-0661) de LaPO_4 .

Cette analyse ne révèle donc pas la présence de phase secondaire au sein de la poudre de monazite.

II.1.4. DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE

La surface spécifique est un paramètre essentiel dans le choix des conditions expérimentales de sorption. En effet, la détermination de la surface spécifique permet d'estimer la quantité de sites susceptibles de réagir avec les ions en solution et d'en déduire le taux de recouvrement.

La surface spécifique de la poudre de monazite a été déterminée par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET) d'adsorption d'azote. Cette méthode consiste à mesurer la quantité de molécules de gaz fixées en fonction de la pression appliquée sur la surface dont on cherche à déterminer l'aire spécifique. Connaissant la quantité de molécules de gaz adsorbées à la surface ainsi que leur dimension et en supposant que le gaz est adsorbé sur une monocouche, il est possible d'en déduire la surface spécifique du matériau.

L'appareil utilisé est de type COULTER SA 3100. Les échantillons sont soumis à un dégazage sous vide effectué à 120°C pendant 900 minutes préalablement aux mesures afin d'éliminer toute trace d'eau adsorbée sur la surface du solide. La surface spécifique de la monazite synthétisée s'élevait à $1,4 \pm 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Une surface spécifique plus élevée permettrait de travailler avec des concentrations en uranyle plus importantes tout en restant en dessous de la saturation de la surface. En effet, afin de limiter les interactions latérales de type colombien et les phénomènes de précipitation de surface, il est nécessaire de ne pas saturer la surface en uranyle. Une quantité d'uranium sorbé plus élevée est plus favorable à l'obtention d'un signal de fluorescence significatif lors de l'analyse des échantillons sorbés par spectrofluorimétrie laser d'une part, mais également à un signal thermique significatif lors de la mesure des chaleurs de réactions de surface par microcalorimétrie de mélange d'autre part. Par ailleurs, en augmentant la surface spécifique, on augmente le nombre de sites de surface mis en jeu dans les équilibres acido-basiques de surface. La quantité de poudre nécessaire au cours des titrages potentiométriques est ainsi plus

limitée et la réponse de l'électrode, qui est d'autant plus dégradée que la suspension est concentrée en solide, est moins perturbée. Enfin, la chaleur dégagée lors de la mise en solution du matériau est également plus importante pour une même masse si la surface spécifique est plus importante. Une autre solution pour augmenter le signal thermique mesuré par microcalorimétrie aurait été d'augmenter la masse de monazite lors des expériences de microcalorimétrie, cependant les premières mesures réalisées sur la phase rutile de TiO_2 ont mis en évidence qu'une masse trop importante de poudre dans la cellule du calorimètre rend le mélange moins efficace. Par ailleurs, une étude de la sorption de l'uranyle sur la monazite a déjà été réalisée à température ambiante ^[10,13], afin de comparer nos résultats à ceux obtenus dans ces ouvrages, il est intéressant de travailler avec un substrat ayant une surface spécifique comparable. Dans les études menées par Ordoñez-Regil *et al.* ^[10,13], la surface spécifique de la monazite utilisée s'élève à $10,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

La monazite a donc été broyée afin d'en augmenter la surface spécifique. Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur de type Retsch® MM200 à 30 Hertz pendant 30 minutes. Il a été confirmé, par diffraction des rayons X, que le broyage n'avait pas engendré de modification structurale de la poudre et qu'elle était toujours monophasée. Par ailleurs, il a été vérifié que le stock obtenu était bien homogène. L'obtention d'un stock homogène étant indispensable dans ce type d'étude, en effet, l'état de surface doit être reproductible sur l'ensemble des expériences (titrages en masse, titrages potentiométriques, acquisition des sauts de sorption, expériences de microcalorimétrie...).

La surface spécifique de la poudre de monazite synthétisée, mesurée après broyage, s'élève à **$12,1 \pm 0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$** .

II.1.5. DISSOLUTION

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la solubilité des orthophosphates de terres rares ^[14-17]. Ces composés sont d'une manière générale très peu solubles dans l'eau et également en milieux acides ou basiques ^[15]. Firsching et Brune ^[15] ont déterminé les produits de solubilité de 14 de ces composés à 25°C en milieu HClO_4 0,07 M et 0,09 M. La solubilité va de $4,2.10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pK} = 24,76$) pour le phosphate d'Yttrium à $8,2.10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le phosphate d'Ytterbium ($\text{pK} = 26,17$). Ces mêmes auteurs annoncent un pK associé à l'équilibre de dissolution de $26,15 \pm 0,52$ pour le phosphate de lanthane soit une solubilité de

$8,4.10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$. Le Tableau II-2 rassemble quelques produits de solubilité de la monazite disponibles dans la littérature.

Tableau II-2 : pK associés à l'équilibre de solubilité ($\text{LaPO}_4 \leftrightarrow \text{La}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$) et solubilité de LaPO_4 disponibles dans la littérature à 25°C.

pK	Solubilité (mol.L^{-1})
$26,15 \pm 0,52$ ^[15]	$8,4.10^{-14}$
$22,4$ ^[16]	$6,1.10^{-12}$ ^[16]
$25,75 \pm 0,05$ ^[17]	$1,3.10^{-13}$

Le temps de contact lors de l'ensemble des expériences réalisées au cours de cette étude étant limité (48 heures au maximum), la dissolution de la monazite pourra être négligée. En effet, l'équilibre de dissolution de la monazite est atteint au bout de 80 jours ^[15] et reste très faible même après atteinte de l'équilibre. De plus, les phosphates de terres rares sont moins solubles lorsque la température augmente ^[15].

La dissolution de la monazite au cours de l'ensemble des expériences sera négligée dans cette étude.

II.2. ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DE LA MONAZITE

L'étude de l'interaction des ions (uranyle sous différentes formes dans le cas présent) avec la monazite est réalisée en milieu aqueux en présence d'un sel de fond (perchlorate, nitrate ou sulfate de sodium). Il est donc fondamental de comprendre les mécanismes d'interaction entre le solide et la solution aqueuse exempte d'uranyle afin de mieux appréhender les mécanismes mis en cause dans les interactions solide - uranyle. Dans cette optique, l'étude de l'hydratation de la monazite a été réalisée dans chacun des trois électrolytes supports. Les résultats obtenus sont énoncés dans la seconde partie de ce chapitre. Cette étude des propriétés acido-basiques passe par plusieurs étapes. Le premier volet a consisté à déterminer, par titrage en masse, le pH correspondant au point de charge nulle des solides étudiés. La seconde partie concerne la détermination des enthalpies associées au processus d'hydratation par mesures directes des chaleurs mises en jeu par microcalorimétrie de mélange. Le troisième volet porte quant à lui sur la détermination des constantes d'équilibre acido-basiques se produisant à l'interface par modélisation des courbes de titrages

potentiométriques, en limitant au maximum les degrés de liberté du système. Ces modélisations ont donc été réalisées en imposant comme contraintes expérimentales le pH de point de charge nulle et les résultats de l'étude thermodynamique effectuée par calorimétrie.

II.2.1. DETERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE

Le pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) dépend des propriétés acido-basiques de la surface du solide considérée mais également du milieu (du type d'ions présents en solution et de leur concentration). En effet, les ions constitutifs de l'électrolyte présents dans la solution peuvent se sorber sur le solide considéré et ainsi modifier sa surface. La sorption d'un cation rend la surface moins négative et par conséquent diminue son pH_{PCN} , au contraire la sorption d'un anion aura pour effet l'augmentation du pH_{PCN} . On se rapportera au premier chapitre pour plus de détails sur le point de charge nulle et les différents paramètres pouvant influencer sa position.

Ce paramètre peut être déterminé expérimentalement en mettant en œuvre des expériences de titrages en masse ou de titrages potentiométriques à différentes forces ioniques. Dans ce travail, le pH_{PCN} a été déterminé par titrage en masse.

➤ Choix des électrolytes supports

Les types d'ions présents en solution et leur concentration influencent le comportement acido-basique d'un solide en suspension en solution aqueuse. Aussi, il est nécessaire pour étudier la sorption de l'uranyle sur la monazite de travailler à force ionique constante afin de s'affranchir des variations des coefficients d'activité des espèces en solution.

Le sel de fond choisi doit être totalement solubilisé dans les conditions expérimentales fixées (température, concentration, présence d'autres ions pouvant influencer les équilibres de précipitation). Trois électrolytes répondant à ce premier critère ont été choisis pour leurs propriétés plus ou moins complexantes. Afin de limiter le nombre d'équilibres à prendre en compte pour étudier la sorption de l'uranyle sur la monazite, un premier électrolyte a été choisi pour ses propriétés non complexantes. Les ions constitutifs du sel NaClO_4 sont connus pour être des ions indifférents vis-à-vis de la surface des oxydes. Les ions de ce milieu ne se sorbant pas à la surface de la monazite, il permet d'avoir accès au pH de point de charge nulle sans sorption spécifique d'ion. Il constitue de ce fait un **milieu de "référence"** dans ce travail.

L'ion nitrate est un ion peu complexant, les expériences réalisées en milieu NaNO_3 permettront d'avoir un milieu intermédiaire où l'état de surface de la monazite ne sera, *a priori*, pas modifié (pas de sorption des nitrates à la surface de la monazite) mais où la **spéciation en solution de l'uranyle sera modifiée** par rapport au milieu perchlorate. Le troisième milieu choisi est Na_2SO_4 , ce milieu très complexant **modifie non seulement la spéciation en solution mais également l'état de surface de la monazite**.

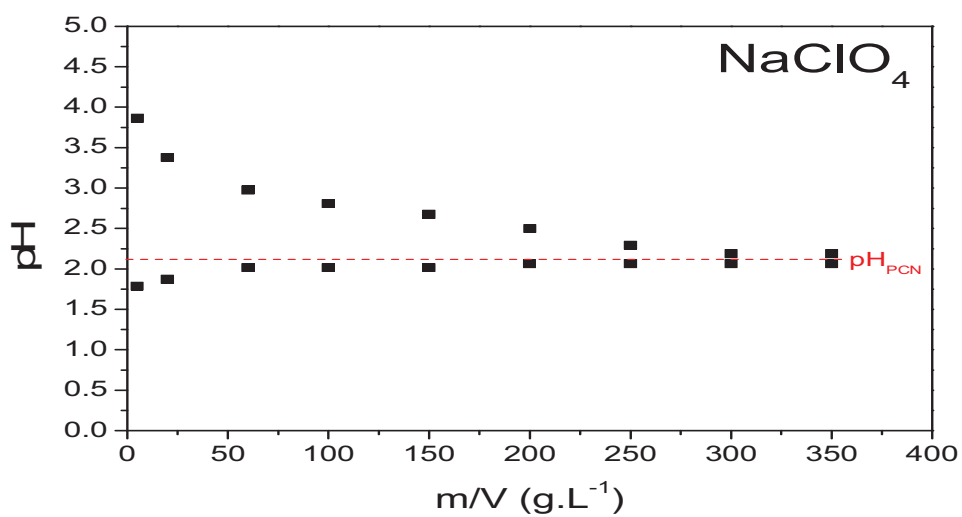
➤ Titrages en masse

Le titrage en masse dont le protocole est décrit dans la littérature ^[18] consiste en la mise en contact d'une masse croissante de solide sous forme de poudre avec un volume constant d'une solution à un pH donné. Le pH est mesuré après atteinte de l'équilibre par le système et tend vers le pH_{PCN} lorsque la masse augmente (Figure II-3). Cette méthode utilise le pouvoir tampon du matériau immergé dans une solution aqueuse.

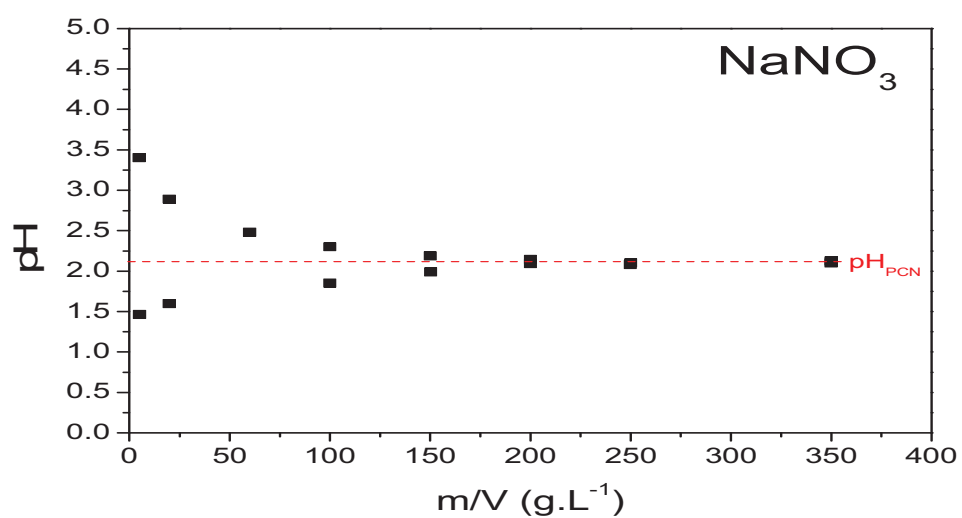
Le pH_{PCN} de la monazite a été déterminé dans les trois milieux choisis, NaClO_4 , NaNO_3 et Na_2SO_4 pour des températures comprises entre 25°C et 95°C.

La monazite a été mise en contact avec une solution d'électrolyte. Les rapports masse de poudre sur volume de solution allant de 5 g.L⁻¹ à 400 g.L⁻¹. Dans un premier temps, les expériences de titrages en masse ont été réalisées avec une solution de perchlorate de sodium à 0,1 M.

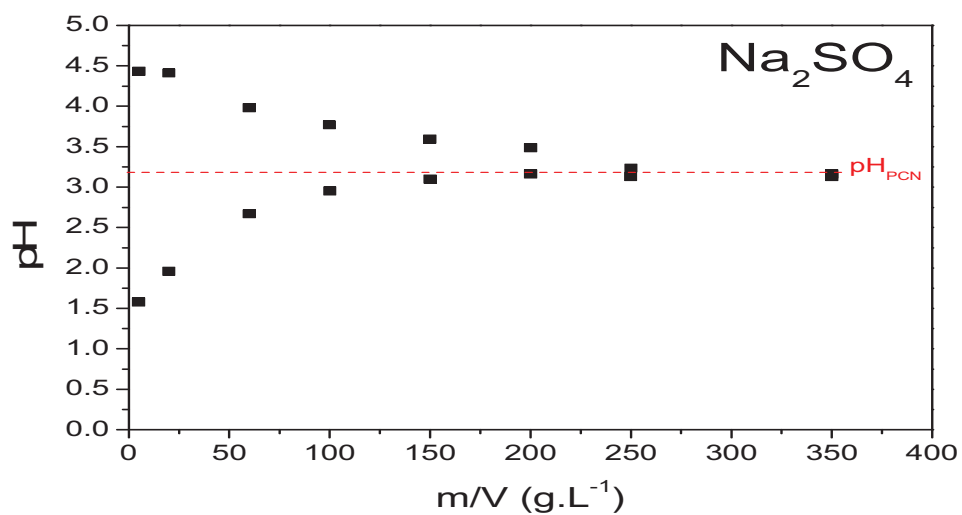
Ces expériences ont mis en évidence un pH_{PCN} de la monazite faible (2,1 unités). Cette valeur nous a conduit à travailler à une force ionique plus importante. En effet, la force ionique doit être constante sur toute la gamme de pH considérée dans les expériences de titrages en masse mais également lors des expériences de sorption afin de minimiser les variations des coefficients d'activité. Les données de la littérature montrent que l'uranyle se sorbe généralement à des pH inférieurs au pH de point de charge nulle ^[13,19-24]. Aussi, on s'attend à obtenir un saut de sorption à des pH très acides (inférieurs à 2,1 unités). Des expériences préliminaires de sorption ont été réalisées et ont permis de vérifier cette position du saut de sorption, confirmant la nécessité de travailler à une force ionique plus élevée. De nouvelles expériences de titrages en masse ont donc été réalisées en milieu NaClO_4 à 1 M.



A



B



C

Figure II-3 : Titrages en masse. Evolution du pH en milieu NaClO₄ à 1 M à 25°C (A), NaNO₃ à 80°C (B) et Na₂SO₄ à 80°C (C) lorsque la masse de monazite augmente (m/V représente le rapport entre la masse de monazite et le volume de solution).

10 mL d'une solution de NaClO_4 à 1 M ont été mis en contact avec la monazite et mis sous agitation à 45 tours par minute durant 24 heures. Une étude cinétique préalable a permis de déterminer que cette durée suffit à l'atteinte de l'équilibre. Cette étude cinétique a consisté à mesurer le pH pour des temps de contact croissants entre monazite et solution d'électrolyte. Le titrage en masse de la monazite en milieu NaClO_4 1 M a également été réalisé à 50°C, 80°C et 95°C. Le protocole étant le même que celui adopté pour les expériences à 25°C hormis l'utilisation supplémentaire d'un bain thermostaté agité. Le pH étant mesuré à l'aide d'une électrode combinée à électrolyte solide et double jonction téflon (Fisher Bioblock®) calibrée en température à l'aide de solutions étalons certifiées. L'incertitude expérimentale sur la mesure du pH de point de charge nulle a été estimée à 0,2 unité pH à 25°C et à 0,3 unité pH de 50°C à 95°C.

L'influence du milieu sur la position du pH_{PCN} a été étudiée dans les deux autres électrolytes choisis, le nitrate de sodium (Figure II-3-B) ainsi que le sulfate de sodium (Figure II-3-C), sur la même gamme de température (25°C à 95°C). Pour chacun de ces milieux la force ionique a été fixée à 1 M. Le protocole mis en œuvre est identique à celui utilisé pour le milieu NaClO_4 .

Le pH_{PCN} est atteint pour un rapport masse de poudre sur volume de solution de 250 g.L⁻¹. De plus, la température ne modifie pas significativement la position du pH de point de charge nulle et cela pour chacun des trois milieux étudiés.

Le pH de point de charge nulle de la monazite en milieu NaClO_4 1 M s'élève à 2,1 et est égal à celui observé en milieu NaNO_3 1 M (2,1), ceci confirme que les **ions nitrates ne se sorbent pas significativement à la surface de LaPO_4** .

Le pH de point de charge nulle en milieu Na_2SO_4 s'élève à 3,2 unités, soit une valeur supérieure de plus d'une unité par rapport à celle obtenue en milieu NaClO_4 ou NaNO_3 (2,1 unités). Ce dernier résultat suggère l'intervention de phénomènes de sorption. Cette modification du pH de point de charge nulle en milieu Na_2SO_4 par rapport aux deux autres milieux a donc été attribuée à la **sorption des ions sulfates**.

La poudre de monazite synthétisée au laboratoire par nos soins présente un pH_{PCN} faible au regard de celui observé pour la monazite étudiée par Ordoñez-Regil *et al.* ^[13] (3,5 en milieu KNO_3 contre 2,1 en milieu NaNO_3 dans cette étude) et en comparaison aux pH_{PCN} généralement observés pour les composés phosphatés dans la littérature ^[2,10,13,25,26] qui sont compris entre 3 et 7 unités pH.

La différence entre le point de charge nulle de notre substrat et celui obtenu par Ordoñez-Regil *et al.* ^[13] est attribuée à la synthèse. En effet, la réactivité de surface d'un même matériau dépend de sa synthèse, de l'aspect morphologique de sa surface ainsi que de sa surface spécifique. La différence de pH de point de charge nulle observée entre la monazite synthétisée au cours de ce travail et celle synthétisée par Ordoñez-Regil *et al.* ^[10] pourrait être imputée à la durée du traitement thermique.

Le pH_{PCN} de la monazite s'élève à 2,1 en milieu NaClO₄ et NaNO₃. En revanche, en milieu Na₂SO₄, le pH_{PCN} est supérieur et s'élève à 3,2. Ces résultats mettent en évidence **l'absence de sorption des ions Na⁺, ClO₄⁻ et NO₃⁻ à la surface de la monazite** tandis que la modification de la position du point de charge nulle en milieu Na₂SO₄ est attribuée à la **sorption des ions sulfates à la surface de la monazite**.

La voie de synthèse, les traitements thermiques ainsi que le broyage peuvent modifier l'état de surface d'un matériau, ceci explique la différence de pH de point de charge nulle entre la monazite synthétisée au cours de ce travail et celle utilisée par Ordoñez-Regil *et al.* ^[10,13] dans leurs travaux dans des milieux dits indifférents, c'est-à-dire pour lesquels il n'y a pas de phénomène de sorption des ions de l'électrolyte.

II.2.2. MESURE DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Afin de contraindre au maximum le système lors de la simulation des données expérimentales obtenues par titrages potentiométriques, les chaleurs mises en jeu dans les phénomènes d'hydratation de la monazite dans le milieu de référence ont été déterminées expérimentalement par microcalorimétrie.

Les variations d'enthalpies associées aux réactions mises en jeu à l'interface solide - solution (hydratation de la surface ou réactions de sorption) peuvent être déterminées par mesure directe des chaleurs dégagées ou absorbées (Q_{réaction}) par le système si l'on connaît la quantité de réactif mise en jeu (n_{réactif}) (Equation Eq. II-1).

$$-\Delta_{réaction}H = \frac{Q_{réaction}}{n_{réactif}} \quad \text{Eq. II-1}$$

Dans cette étude le dispositif expérimental utilisé pour mesurer les chaleurs accompagnant les processus d'hydratation des surfaces des substrats et de sorption de l'uranyle

sur ces surfaces est un **microcalorimètre de mélange**. La microcalorimétrie est une technique presque universelle, car la plupart des phénomènes physiques sont accompagnés d'un échange caractéristique de chaleur entre le système et le milieu environnant^[27]. Le dispositif expérimental utilisé est décrit dans cette partie. La mise en œuvre de ce type d'expérience est délicate lorsqu'il s'agit de phénomènes superficiels car une faible quantité de matière est en général concernée par la réaction étudiée^[28], aussi l'étude de l'hydratation des substrats et de la sorption de l'uranyle à leur surface a nécessité l'optimisation des conditions expérimentales. Les résultats de cette mise au point, le choix des conditions expérimentales et le protocole mis en œuvre pour réaliser les mesures de chaleurs d'hydratation de la monazite sont présentés dans cette partie.

➤ Dispositif de microcalorimétrie de mélange

Le microcalorimètre utilisé au cours de cette étude est un microcalorimètre de mélange (*Calorimètre C 80* - Setaram). Cet appareil est constitué d'une enceinte calorimétrique adaptée sur un dispositif de retournement (Figure II-4). Deux cellules, l'une de mesure est placée à l'avant de l'enceinte calorimétrique et l'autre servant de référence est placée à l'arrière. Des fluxmètres (de mesure et de référence) assurent la mesure des chaleurs mises en jeu au cours de l'expérience (Figure II-5). L'appareil *C 80* intègre le calorimètre proprement dit (enceinte calorimétrique et dispositif de retournement), un contrôleur, un boîtier de puissance et un PC. Pour plus de détails sur les différents composants du calorimètre de mélange on se rapportera à l'annexe I.

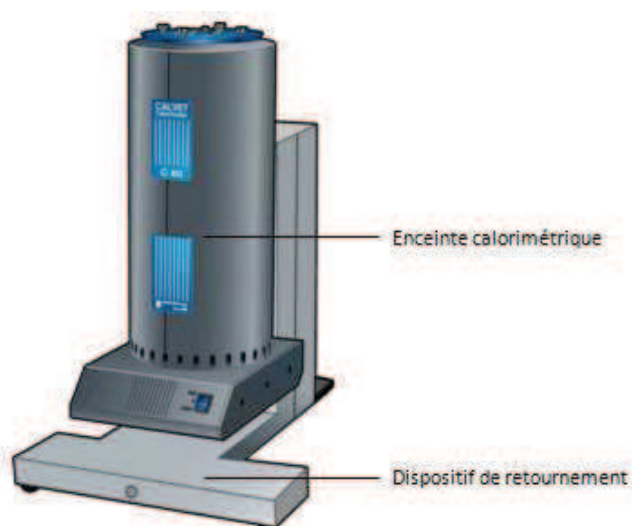


Figure II-4 : Calorimètre C 80 - Setaram

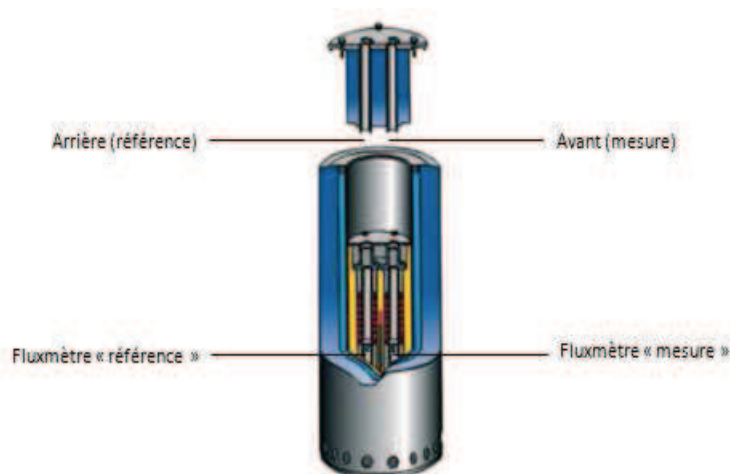


Figure II-5 : Enceinte calorimétrique du calorimètre C 80 - Setaram

Les fluxmètres délivrent une tension qui est proportionnelle au flux de chaleur à mesurer et la mesure de la température est assurée par une sonde platine entre les deux puits calorimétriques.

Préalablement aux mesures, le dispositif doit être étalonné. La calibration doit en théorie être réalisée à l'aide d'une réaction analogue à celle étudiée et effectuée dans les mêmes conditions expérimentales. Ne disposant pas de tel "étalon" pour les expériences que nous souhaitons mener, l'étalonnage est obtenu par effet Joule. Par ailleurs, il est nécessaire de corriger la température de l'échantillon. En effet, bien que la mesure de la température par la sonde platine se fasse à proximité de l'échantillon, une petite différence entre température réelle des puits et température mesurée par la sonde se crée. Cette différence est due au gradient thermique et au temps de transfert de la chaleur à travers le fluxmètre et la paroi des cellules ^[29]. La correction de la température est réalisée à l'aide de matériaux étalons dont le point de fusion ou de transformation est connu.

Il existe plusieurs types de cellules selon le type d'expérimentation que l'on souhaite réaliser et les conditions expérimentales. Les cellules (de mesure et de référence) sont identiques. La Figure II-6 présente le type de cellule utilisée au cours de cette étude. Ce type de cellules est adapté à la microcalorimétrie de mélange et aux expériences d'hydratation et de sorption que nous souhaitons mener.

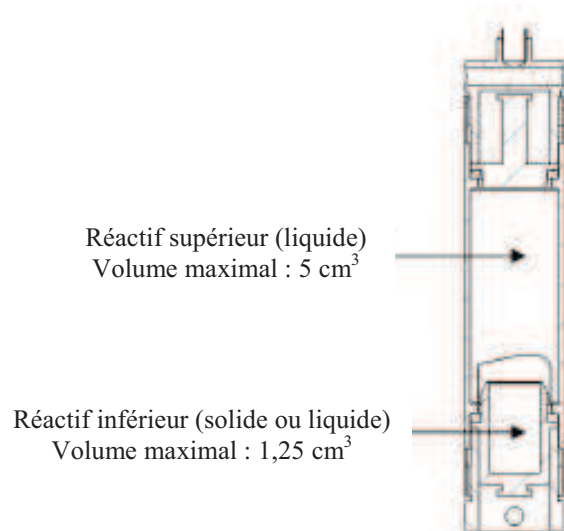


Figure II-6 : Cellule expérimentale de mélange à retournement - Setaram

Une fois remplies, les cellules de mesure et de référence sont introduites dans les puits de mesure et de référence respectivement. Puis, une période de stabilisation est observée avant de démarrer l'expérimentation. Une étude préliminaire a permis de déterminer que le bruit du dispositif (lorsqu'aucun phénomène extérieur ne perturbe le système) correspondait à une variation du flux de chaleur d'environ 0,01 mW, 0,02 mW et 0,04 mW à 30°C, 50°C et 80°C respectivement. L'amplitude du flux de chaleur ne doit donc pas excéder ces valeurs durant une période de stabilisation de 20 minutes minimum avant le lancement du retournement (mélange des réactifs). La Figure II-7 présente des thermogrammes obtenus pendant la période de stabilisation dans le cas où aucun phénomène ne perturbe le système et dans le cas où le système est perturbé. Les thermogrammes sont enregistrés puis traités à l'aide du logiciel Calisto[®].

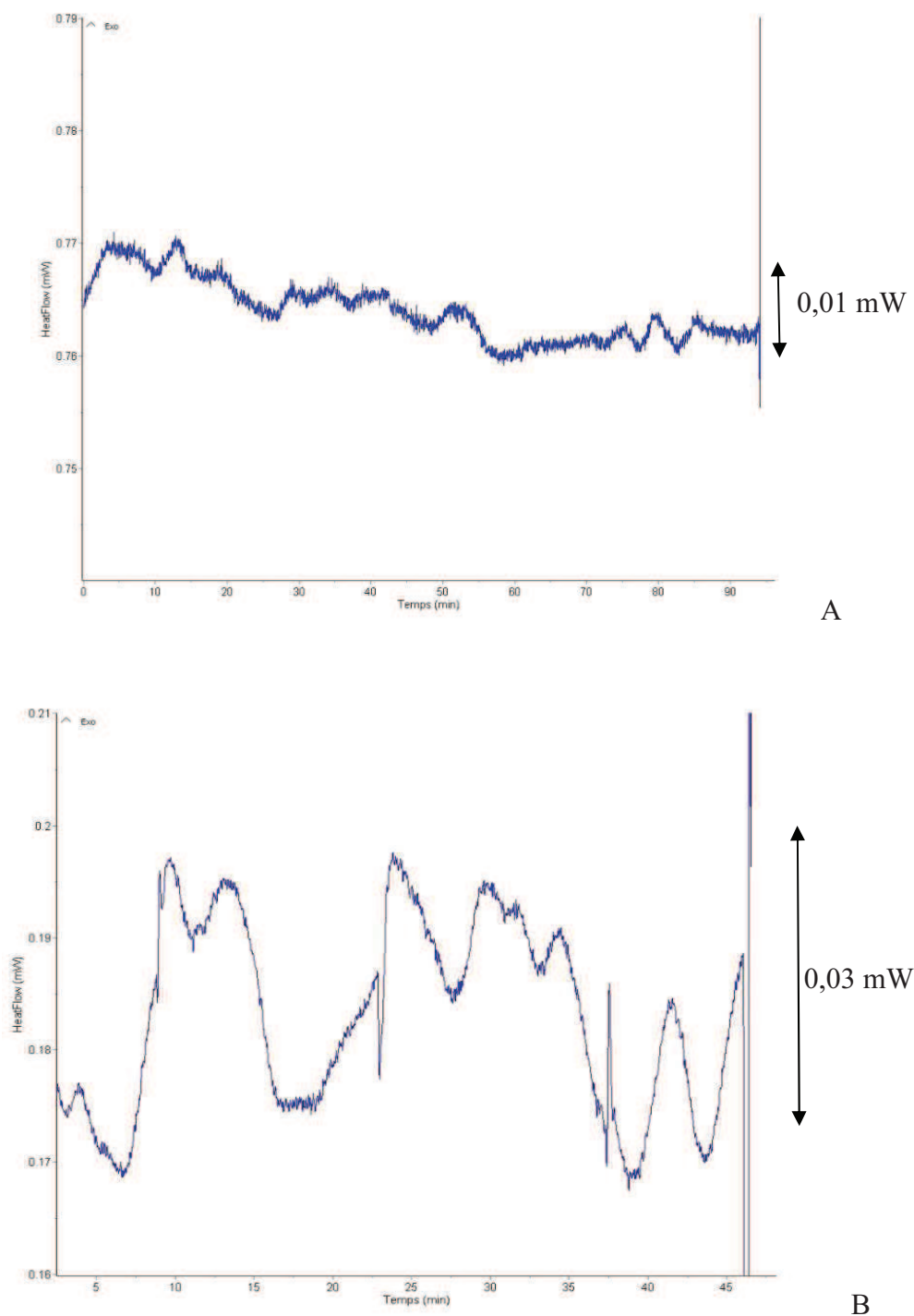


Figure II-7 : Thermogrammes obtenus à 30°C. Evolution du flux de chaleur en fonction du temps au cours de la période de stabilisation. A : lorsqu'aucun phénomène ne perturbe le système; B : lorsque le système est perturbé.

➤ Mise au point des expériences de calorimétrie

Les mesures de chaleurs de réaction par microcalorimétrie de mélange en milieu hétérogène, solide-solution, ont nécessité une mise au point complexe. Le calorimètre de mélange a été mis en place au laboratoire au début de ce travail. Aucune étude des

phénomènes d'hydratation de minéraux ou de sorption sur de tels substrats par ce dispositif n'a encore été rapportée dans la littérature, aussi de nombreux essais ont été nécessaires afin d'optimiser les conditions expérimentales.

Dans un premier temps des tests ont été réalisés sur une poudre de TiO_2 avec des cellules de mélange dont le schéma est présenté en annexe II. Ces cellules de mélange à retournement utilisées lors de premières expériences n'étaient pas adaptées à nos systèmes. En effet, le retournement aboutissait le plus souvent à un mélange inefficace. La poudre se colmatant était soit partiellement, soit totalement sèche à l'issue de l'expérience, témoignant de l'inefficacité du mélange. Plusieurs retours avec le fournisseur ont été nécessaires afin d'optimiser l'usinage des cellules. Le type de cellule usinée après plusieurs échanges avec le fournisseur et utilisée pour réaliser ce travail est présenté sur la Figure II-6. Bien que les nouvelles cellules soient plus adaptées aux systèmes solide - liquide étudiés, toutes les expériences n'aboutissent pas à un mélange efficace. L'optimisation devra donc faire l'objet de développements instrumentaux supplémentaires.

Par ailleurs, de nombreux essais ont été réalisés afin de déterminer les conditions expérimentales optimales pour réaliser la mesure des chaleurs d'hydratation d'oxydes tel que TiO_2 ou de composés phosphatés tel que LaPO_4 à l'aide du microcalorimétrie de mélange (C 80 - Setaram).

Il a été nécessaire de déterminer les **quantités de solide et de solution optimales** pour avoir un mélange le plus efficace possible tout en ayant un signal thermique significatif. Certaines conditions menant à des chaleurs de réactions faibles, il nous a fallu trouver le bon compromis entre quantité de solide suffisante pour obtenir un signal significatif et quantité de solide et de solution permettant un mélange efficace. En effet, le mélange n'est pas efficace à chaque expérience, la poudre n'est alors pas complètement hydratée et le signal thermique obtenu ne peut être exploité.

D'autre part, une étude préalable a montré que la **durée du retournement** influence de manière significative le résultat obtenu. En effet, initialement le retournement du bloc calorimétrique était maintenu pendant toute la durée du signal thermique, mais une agitation permanente n'est pas adaptée à l'obtention de résultats interprétables (décalage de la ligne de base) et répétables avec le dispositif utilisé (Figure II-9). Après de nombreux tests, il a été mis en évidence que le retournement doit être effectué jusqu'au début de retour à la ligne de base afin que la chaleur mesurée soit entachée d'une erreur la plus faible possible. Puis, un second retournement effectué pendant la même durée et après retour complet à la ligne de base

permet de vérifier que la réaction est bien complète (signal thermique correspondant au bruit de l'appareil au cours du retournement). L'intégration de ce second retournement sera ensuite soustraite au premier afin de **s'affranchir du bruit du dispositif** dans les conditions expérimentales fixées. Des tests ont été réalisés afin d'évaluer la chaleur attribuée au bruit du dispositif au cours du retournement. 200 μ L d'eau déionisée ont été introduits dans le compartiment inférieur des cellules de mélange et de référence et 4 mL d'eau déionisée ont été introduits dans le compartiment supérieur des deux cellules. Après atteinte d'un signal thermique stable, la chaleur a été mesurée et s'élève à 2,5 mJ (Figure II-8). Aussi, il sera vérifié que l'intégration du signal est supérieure à deux fois cette valeur dans le cas du premier retournement (signal thermique significatif) et n'excède pas deux fois sa valeur au second retournement (réaction terminée).

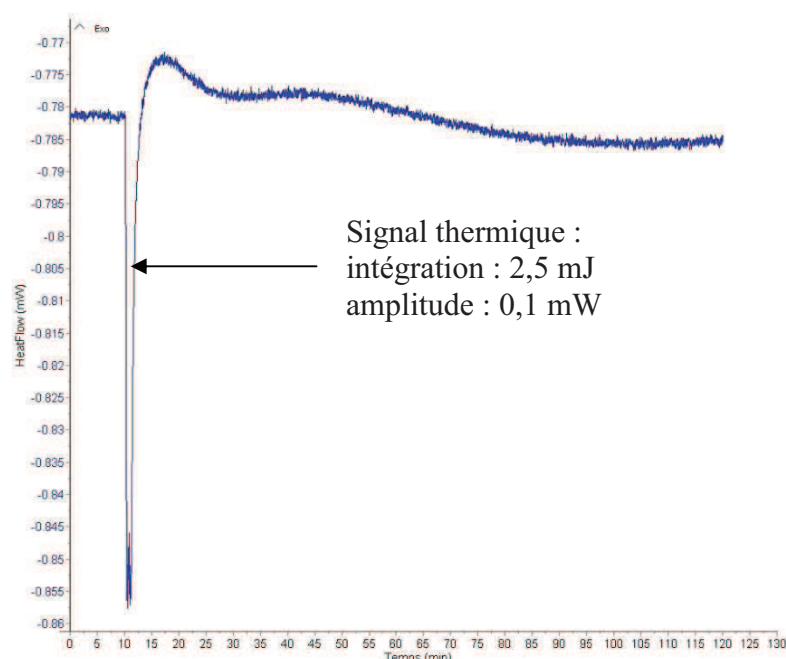


Figure II-8 : Thermogramme obtenu à 30°C. 200 μ L et 4 mL d'eau déionisée étant introduits dans les compartiments inférieurs et supérieurs respectivement des cellules de référence et de mesure.

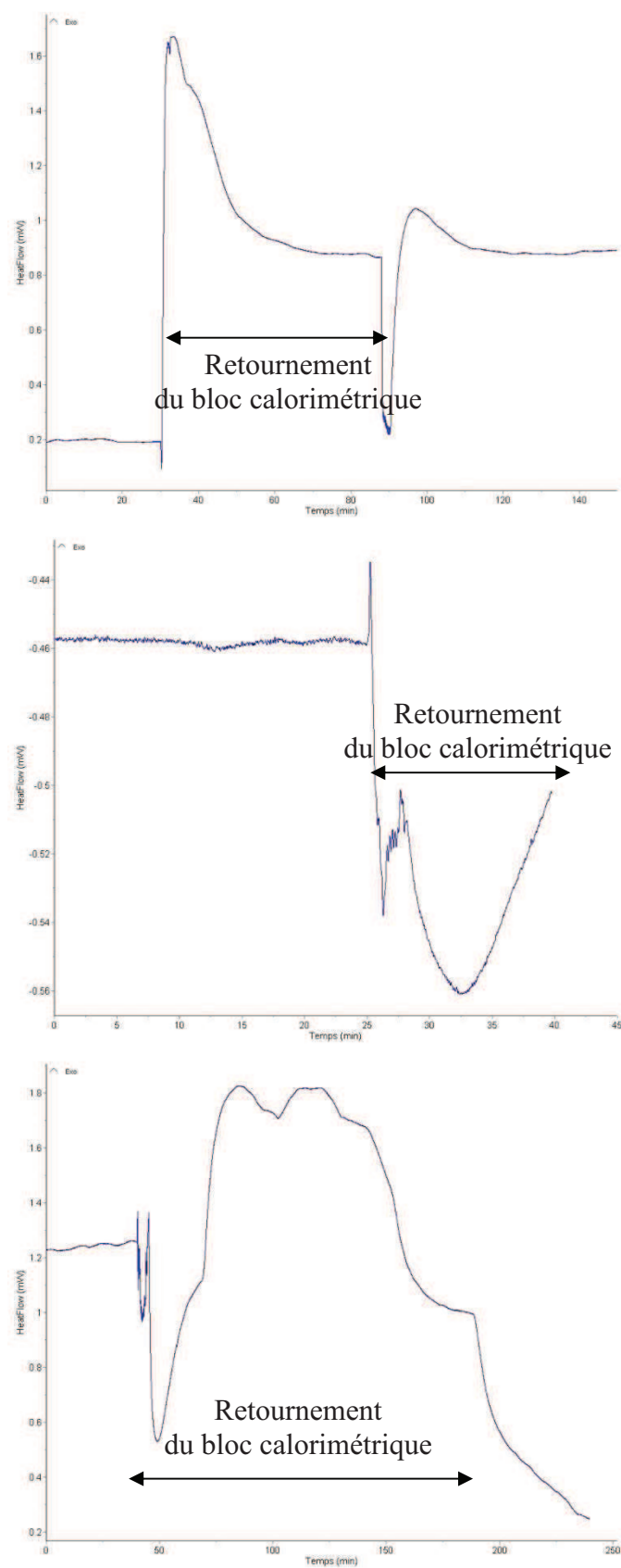


Figure II-9 : Exemples de thermogrammes obtenus à 30°C lorsque le mélange est effectué en permanence.

L'ensemble de la mise au point des expériences de calorimétrie de mélange a nécessité environ 10 mois de tests et des optimisations supplémentaires devront encore être réalisées pour augmenter l'efficacité du mélange sur des systèmes solide - liquide et diminuer l'incertitude sur la chaleur mesurée qui est évaluée à 20 %.

➤ **Choix des conditions expérimentales**

De nombreux tests ont été réalisés pour déterminer la masse de poudre et le volume de solution optimales. Le volume de solution choisi doit être suffisamment élevé pour permettre d'hydrater la totalité de la poudre mais doit être suffisamment faible pour que le volume mort dans la cellule soit assez grand pour favoriser le mouvement de la solution et l'homogénéisation de la suspension. Par ailleurs, une masse de poudre trop faible introduit une plus grande incertitude sur la pesée ainsi que sur la mesure de la chaleur. En effet, lorsque la quantité de poudre est trop petite, le signal thermique est plus faible en raison du nombre restreint de sites de surface susceptibles de réagir au contact de la solution. Aussi, la masse minimale a été fixée à 50 mg pour 4 mL de solution après plusieurs tests de répétabilité effectués pour plusieurs masses et différents volumes. Enfin, si la masse est trop importante, une partie de la poudre se colmate et n'est pas hydratée. Après plusieurs tests, la masse de monazite a été fixée à 200 mg pour un volume de 4 mL de solution pour la majorité des expériences. Cette masse permet d'avoir un signal thermique significatif tout en gardant un mélange le plus efficace possible. Certaines expériences ont, quant à elles, été réalisées avec des masses comprises entre 50 mg et 200 mg pour 4 mL de solution, lorsque les conditions initialement fixées (200 mg de monazite pour 4 mL de solution) ne permettaient pas d'aboutir aux conditions finales souhaitées (pH final). Il a également été vérifié que la chaleur dégagée à un pH donné était proportionnelle à la masse de poudre introduite.

➤ **Protocole expérimental de mesure de la chaleur d'hydratation**

Une masse précise de poudre de monazite est introduite dans le compartiment inférieur de la cellule de mesure et 4 mL de solution d'électrolyte sont ajoutés dans le compartiment supérieur. La cellule de référence contient quant à elle, une masse d'eau déionisée équivalente à la masse de poudre introduite dans la cellule de mesure dans le compartiment inférieur et 4 mL d'eau déionisée dans le compartiment supérieur. Après 15 heures de stabilisation, il est vérifié que la température de consigne est atteinte et stable. Un palier est observé avant de

démarrer le retournement du bloc calorimétrique. Le retournement est arrêté au début du retour à la ligne de base. Une fois le retour à la ligne de base observé, un second retournement est effectué. Le pH est mesuré à la fin de l'expérience.

Compte tenu de la mise en oeuvre délicate et longue des expériences de microcalorimétrie, seul le milieu NaClO_4 a été étudié par microcalorimétrie. Les chaleurs associées au phénomène d'hydratation de la monazite dans les milieux NaNO_3 et Na_2SO_4 devront faire l'objet d'une étude ultérieure.

➤ Résultats et discussions

L'étude, par calorimétrie de mélange, de l'hydratation en milieu NaClO_4 à 1 M a été réalisée à 30°C, 50°C et 80°C. La Figure II-11 et la Figure II-12 illustrent l'allure des thermogrammes en fonction du pH et en fonction de la température respectivement. Un exemple d'intégration est présenté à la Figure II-11. L'évolution de l'enthalpie en fonction du pH et de la température est présentée sur la Figure II-10.

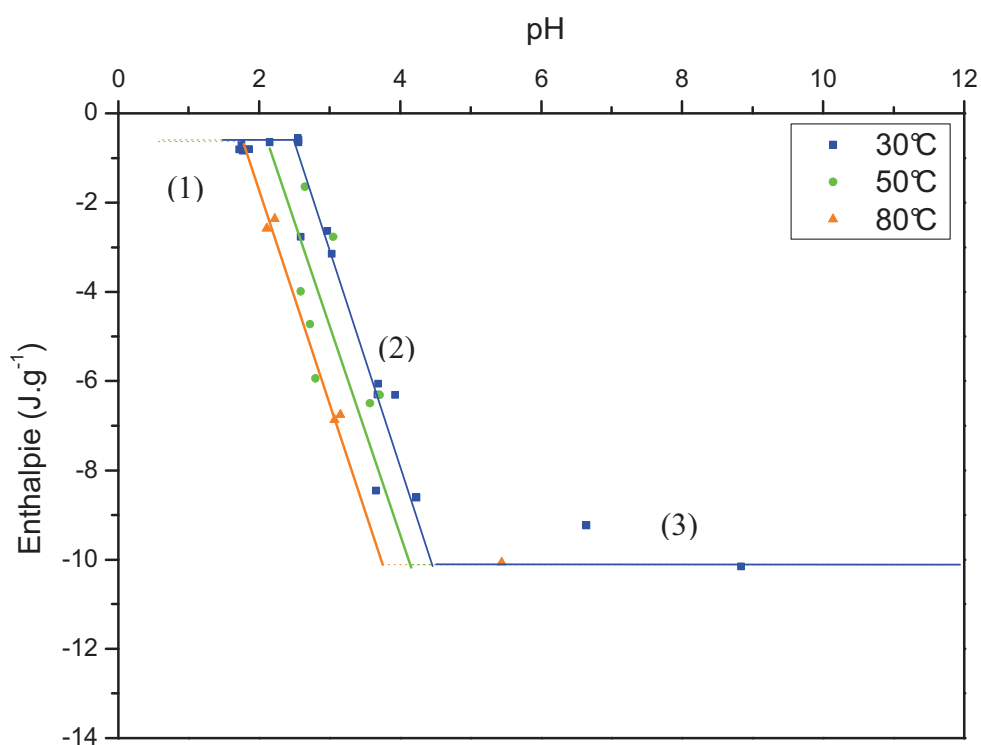
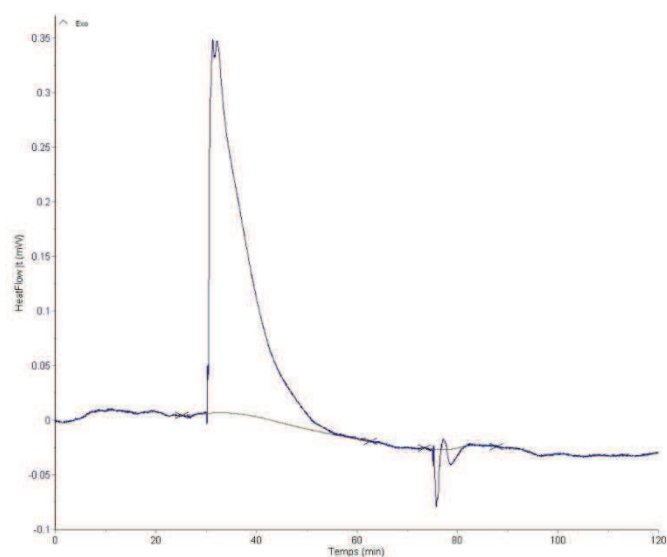
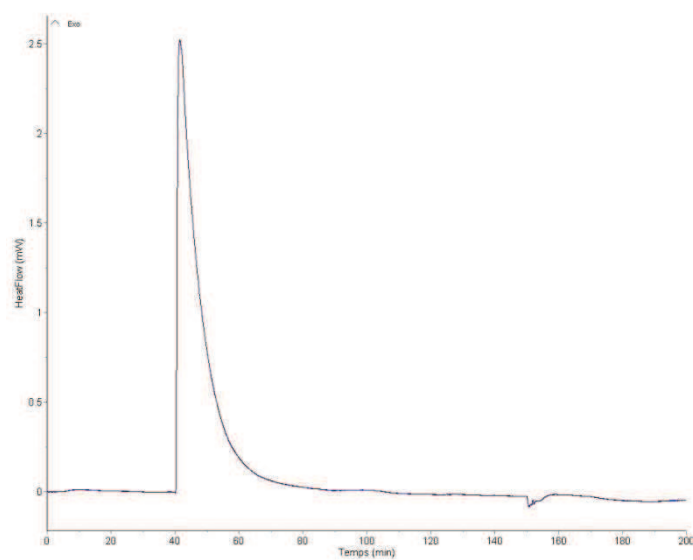


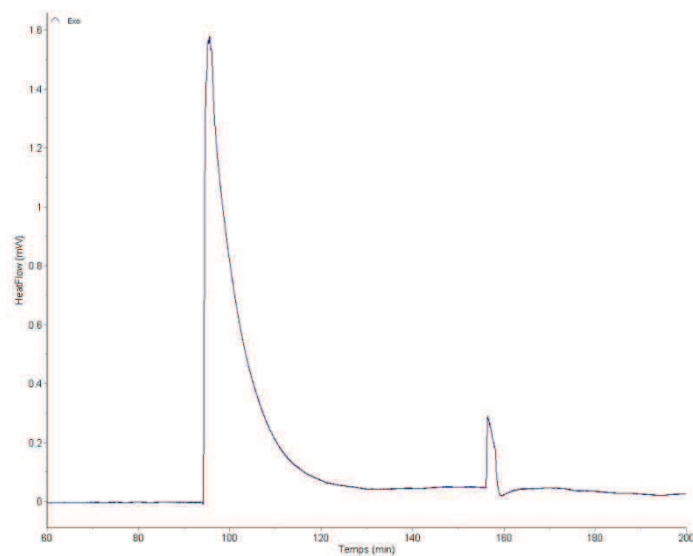
Figure II-10 : Evolution de l'enthalpie d'hydratation de la monazite en fonction du pH en milieu NaClO_4 à 1M. Les segments continus correspondent aux régressions linéaires des points expérimentaux et les segments en pointillés correspondent à l'extrapolation des données expérimentales.



pH \approx 1,8



pH \approx 3,7



pH \approx 8,8

Figure II-11 : Thermogrammes obtenus lors de la mise en contact de la poudre de monazite et de la solution d'électrolyte NaClO_4 à 1M à 30°C. Pour des pH finaux d'environ 1,8; 3,7 et 8,8 à 30°C.

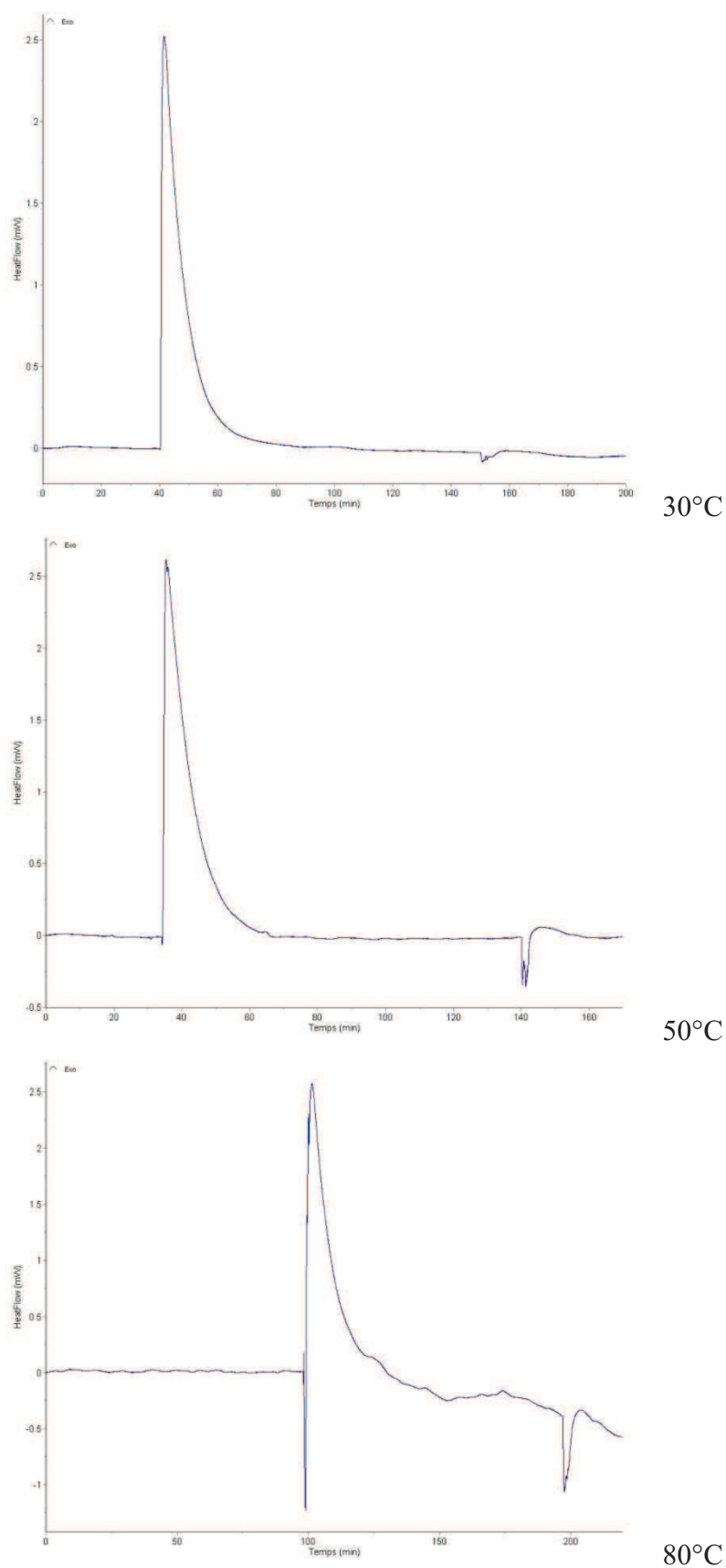


Figure II-12 : Thermogrammes obtenus lors de la mise en contact de la poudre de monazite et de la solution d'électrolyte NaClO_4 à 1 M. Pour un pH final d'environ 3,5 à 30°C, 50°C et 80°C.

L'enthalpie associée au processus d'hydratation de la monazite est négative quel que soit le pH final. **L'hydratation de LaPO_4 est donc un phénomène exothermique.** Par ailleurs, la courbe représentant l'évolution de l'enthalpie d'hydratation en fonction du pH présente trois zones bien définies pour chaque température.

A 30°C , un palier à $-0,6 \text{ J.g}^{-1}$ (zone (1)) est observé jusqu'à $\text{pH} \approx 2,5$ unités, puis l'enthalpie d'hydratation diminue avec l'augmentation du pH (zone (2)) jusqu'à pH environ égale à 4,3 unités, enfin un nouveau palier est observé à $-10,1 \text{ J.g}^{-1}$ (zone (3)).

- Zone (1) : Aux **pH inférieurs à 2,5**, on observe un palier. Dans cette gamme de pH, la mise en équilibre de la surface avec la solution s'accompagne d'un phénomène thermique faible mais non nul. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer ce phénomène : i) ce signal est attribué au "bruit" lié au dispositif ou ii) ce signal est attribué à la "mise en équilibre" du solide avec la solution.

La première hypothèse peut être écartée. En effet, nous nous affranchissons de la chaleur que pourrait engendrer les frottements des différents constituants de la cellule et de la chaleur liée à l'actionnement du système de retournement en utilisant une cellule de référence et en supprimant le signal associé à un second retournement. La "mise en équilibre" du solide avec la solution semble donc être responsable du signal thermique mesuré pour des pH inférieurs à 2,5 unités. Des tests réalisés à bas pH (significativement inférieurs au pH de point de charge nulle) sur TiO_2 et ZrP_2O_7 ont abouti à un signal thermique de même amplitude confirmant cette hypothèse. Aussi ce signal thermique est attribué à la "**mise en équilibre**" du solide avec la solution dans une gamme de pH où il ne se produit pas de réactions acido-basiques notables. Une fois l'équilibre atteint les sites de surface se trouvent sous la forme protonée $\text{SOH}^{+0,5}$.

- Zone (2) : Dans la seconde partie de la courbe, on se trouve dans une gamme où le pH est supérieur au pH de point de charge nulle, aussi plus le pH augmente, plus la surface se déprotonne. **La surface en équilibre est donc moins protonée** que dans la première zone. De plus, l'enthalpie diminue lorsque le pH augmente. L'enthalpie est proportionnelle au nombre de sites déprotonés qui dépend lui même du pH ($\text{SOH}^{+0,5} \leftrightarrow \text{SO}^{-0,5} + \text{H}^+$). Plus le pH augmente, plus le nombre de sites déprotonés augmente et l'enthalpie est importante en valeur absolue. Ces observations semblent indiquer que **la déprotonation de la surface est un phénomène exothermique.**

- Zone (3) : La troisième zone de la courbe correspond quant à elle à l'enthalpie associée à la "mise en équilibre" du solide avec la solution à des **pH tels que la surface soit totalement déprotonée**. En effet, dans cette zone l'ensemble des sites a été déprotoné et se trouvent sous la forme $\text{SO}^{-0,5}$, aussi un palier est observé. Ce palier se situe à une valeur de $-10,1 \text{ J.g}^{-1}$ et débute à $\text{pH} \approx 4,5$ (2,4 unités pH au dessus du PCN).

Ces trois zones sont également présentes **lorsque la température augmente**. La chaleur associée aux deux paliers (zones (1) et (3)) est la même quelle que soit la température.

La chaleur mesurée dans la zone (1) est attribuée à la "**mise en équilibre**" du solide avec la solution sans déprotonation notable de la surface. Cette enthalpie ne dépend pas de la température.

Dans la zone (2), pour un pH donné l'enthalpie diminue lorsque la température augmente. Cette variation de l'enthalpie en fonction de la température pourrait être traduite par une capacité calorifique non nulle. Cependant, l'invariance de l'enthalpie en fonction de la température dans la zone (3) permet d'infirmier cette hypothèse. L'évolution de l'enthalpie indique donc une évolution de l'avancement de la réaction pour un pH donné lorsque la température est plus élevée. Les **pKa associés à la déprotonation des sites de surface diminuent** avec la température. Cette diminution globale des pKa sera imposée lors de la modélisation des données des titrages potentiométriques.

Dans la zone (3), **la surface à l'équilibre est totalement déprotonée** quelle que soit la température. La constance de la quantité de chaleur mesurée avec la température indique une invariance de l'enthalpie globale de déprotonation. Aussi, la loi de Van't Hoff sera utilisée lors de la modélisation des données. L'évolution des constantes utilisées pour décrire le comportement acido-basique devra correspondre à une variation d'enthalpie globale d'environ $-9,5 \text{ J.g}^{-1}$ (correspondant aux $-10,1 \text{ J.g}^{-1}$ mesurés lorsque les deux réactions de déprotonation sont à l'équilibre, auxquels on a soustrait l'enthalpie de "mise en équilibre" sans réaction acido-basique). Ce résultat constitue une contrainte expérimentale forte pour la simulation des courbes de titrages potentiométriques.

➤ Relation de Van't Hoff

La loi de Van't Hoff (Eq. II-2) repose sur la dépendance en température des constantes de réaction. L'utilisation de cette loi appliquée aux constantes d'équilibre obtenues par

modélisation des courbes de titrages potentiométriques permet d'accéder aux enthalpies de chacun des types de sites de surface tout en respectant la contrainte d'une enthalpie globale environ égale à $-10 \pm 2 \text{ J.g}^{-1}$ obtenue par microcalorimétrie de mélange.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{Eq. II-2}$$

➤ **Enthalpie et entropie d'hydratation de la monazite**

L'enthalpie libre de Gibbs ($\Delta_r G^\circ$) s'exprime en fonction de l'enthalpie ($\Delta_r H^\circ$) et de l'entropie ($\Delta_r S^\circ$) de la réaction selon l'équation Eq. II-3 :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad \text{Eq. II-3}$$

Ainsi, l'équation $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad \text{Eq. II-4}$$

où R est la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),
 T , la température absolue exprimée en Kelvin,
 $\Delta_r S^\circ$ est considérée constante sur l'intervalle de température considéré (25°C à 95°C).

Le tracé de la droite $\ln K = f(1/T)$ permet donc d'avoir accès à l'enthalpie (pente de la droite) et à l'entropie (ordonnée à l'origine de la droite) de la réaction.

II.2.3. DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DE LA SURFACE

Le point de charge nulle d'un matériau définit son caractère acido-basique. Ce paramètre est directement relié aux constantes d'équilibre des réactions acido-basiques se produisant à la surface du solide et reflète l'évolution de la charge de surface en fonction du pH.

La détermination des constantes d'acidité d'un matériau peut être réalisée par modélisation des courbes de titrages potentiométriques de ce matériau. Dans cette partie, nous détaillerons les protocoles expérimentaux permettant l'acquisition des courbes de titrages potentiométriques de poudres. Puis, le code de calcul utilisé sera décrit. Enfin, les résultats

des modélisations des courbes de titrages potentiométriques des poudres à différentes températures seront présentés.

II.2.3.1. Titrages potentiométriques

Ce travail a pour objectif d'étudier l'influence de la température sur la sorption de l'uranyle sur la monazite dans différents milieux. Dans cette optique, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques acido-basiques de ce substrat au contact d'une solution aqueuse en présence des électrolytes choisis mais en l'absence d'uranyle. La compréhension de ces phénomènes à l'interface solide - solution aqueuse exempte d'uranyle permettra une meilleure compréhension des phénomènes de sorption et de l'influence de la température sur ceux-ci. Les expériences de titrages potentiométriques de la monazite synthétique ont donc été réalisées à 25°C, 50°C, 80°C et 95°C dans les trois électrolytes choisis pour réaliser cette étude, la force ionique étant fixée à 1 M. Ces expériences permettent non seulement d'avoir accès aux constantes d'acidité des sites de surface par modélisation des courbes de titrages potentiométriques mais également d'obtenir une estimation de la densité de sites de surface du matériau.

➤ Choix des conditions expérimentales et protocole

Les titrages potentiométriques de la monazite ont été réalisés dans les trois milieux étudiés dans ce travail. Pour l'ensemble des expériences de titrages potentiométriques, 3 g de poudre de monazite synthétisée ont été mis en contact avec 80 mL d'une solution aqueuse (37,5 g.L⁻¹) contenant l'un des électrolytes à une force ionique de 1 M. Le pH initial des suspensions a été ajusté à pH = 2,1.

Une concentration massique de 37,5 g.L⁻¹ permet, compte tenu de la surface spécifique de la monazite mesurée précédemment (12,1 m².g⁻¹) d'avoir une surface réactive suffisante (environ 36 m²). En effet, la monazite en suspension doit être présente en quantité assez importante pour que la neutralisation des sites de surface par la base ne soit pas trop faible au regard de celle des ions H₃O⁺ présents en solution. De plus, une quantité de poudre trop importante pourrait modifier significativement la réponse de l'électrode pH. Une concentration de 37,5 g.L⁻¹ est un bon compromis entre une bonne réponse de l'électrode pH et une quantité de sites de surface suffisante.

En milieu NaClO_4 , le dosage a été effectué par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,15 M dont la force ionique a été fixée à 1 M à l'aide du perchlorate de sodium afin de minimiser les variations de force ionique au cours du titrage et ainsi d'éviter les variations des coefficients d'activité. De la même manière, en milieu NaNO_3 , une solution d'hydroxyde de sodium à 0,15 M dont la force ionique a été ajustée à 1 M avec du nitrate de sodium a été utilisée pour réaliser le dosage de la poudre en suspension dans une solution aqueuse de nitrate de sodium. En revanche, en milieu Na_2SO_4 , une solution d'hydroxyde de sodium à 1 M, exempte de sulfate de sodium, a été utilisée pour réaliser les expériences de titrages potentiométriques de la monazite. Dans ce milieu l'état de surface de la monazite est modifié par la sorption des ions sulfates et la réactivité des sites de surface s'en trouve modifiée. La quantité de base nécessaire à la neutralisation des sites de surface et des ions H_3O^+ en solution, dans ce milieu, est supérieur à la quantité de base nécessaire à leur neutralisation dans les milieux NaClO_4 et NaNO_3 . Aussi, l'utilisation d'une solution titrante plus concentrée est nécessaire.

Le pH initial choisi (2,1) correspond au pH de point de charge nulle observé en milieux NaClO_4 et NaNO_3 lors des expériences de titrages en masse.

Une autre méthode consisterait à se placer à un pH suffisamment bas (très inférieur au pH de point de charge nulle) et à considérer que l'ensemble des sites se trouvent sous leur forme protonée. Cette méthode n'a pas été retenue pour cette étude en raison du pH de point de charge nulle acide obtenu pour la monazite synthétique.

Le pH initial des titrages potentiométriques en milieu Na_2SO_4 , a également été ajusté à 2,1. Ainsi, l'on se trouve au point de charge nulle de la monazite obtenu en milieux NaClO_4 et NaNO_3 , c'est-à-dire dans des milieux où aucun phénomène de sorption des ions de l'électrolyte n'intervient. La modélisation des courbes de titrages potentiométriques dans ce milieu pourra donc être réalisée en imposant les constantes d'équilibre qui régissent la protonation et la déprotonation de la surface lorsqu'aucun phénomène de sorption ne se produit (déterminées dans le milieu de "référence", NaClO_4). Les constantes d'équilibre associées aux réactions de sorption des sulfates sur la monazite pourraient ainsi être déterminées.

L'ensemble des solutions utilisées pour l'acquisition des courbes de titrages potentiométriques ont été préparées avec de l'eau déionisée et maintenue sous une atmosphère d'argon. Les mesures de pH ont été réalisées *in situ*, dans un montage autoclave (Figure II-13) soumis à un flux d'argon, à l'aide d'une électrode combinée à électrolyte solide et double

jonction téflon (Fisher Bioblock®), calibrée en température à l'aide de solutions étalons certifiées. La durée de l'attente entre chaque ajout a été fonction de la stabilité du pH mesuré. Pour chacun des titrages de suspensions, un "blanc", constitué d'une solution contenant le même électrolyte à la même force ionique et ajustée au même pH initial (2,1), a été titré dans les mêmes conditions expérimentales.

➤ Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental devait permettre une étude de 25°C à 95°C tout en limitant les problèmes d'évaporation. Le dispositif choisi est représenté à la Figure II-13.

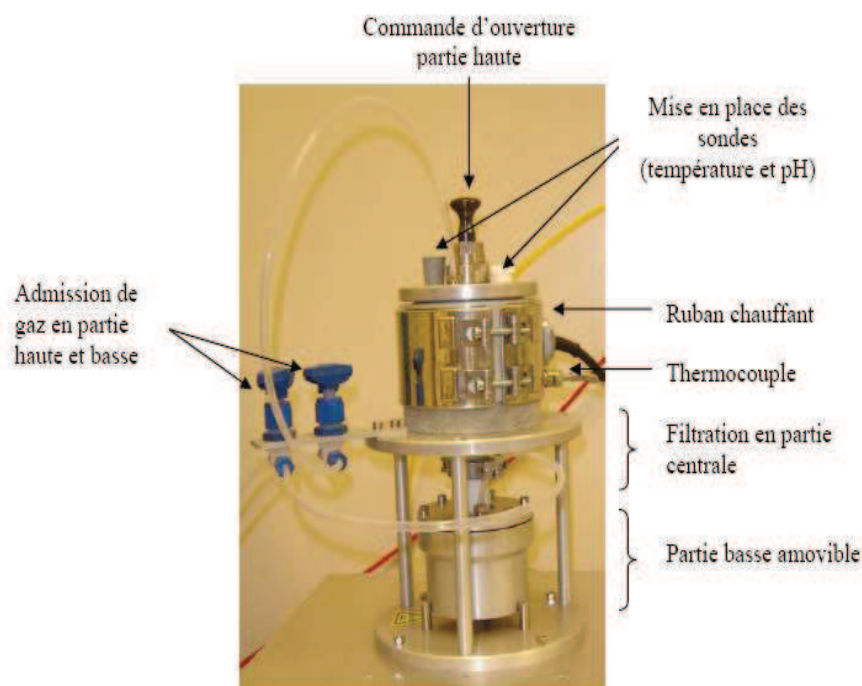


Figure II-13 : Montage autoclave utilisé pour réaliser les expériences de titrages en température ^[2].

Le montage utilisé est constitué d'une partie haute et d'une partie basse séparées par un dispositif de filtration composé d'une grille servant de support au filtre : toutes les parties en contact avec la suspension ou la solution sont en téflon. La partie haute, où se déroule la réaction, est entourée d'un **ruban chauffant** et comprend un **bol en téflon amovible**. Ce ruban chauffant est équipé d'un **thermocouple** assurant le contrôle de la température au sein du bol. Il est relié à un **système de programmation électronique de température** permettant

de maintenir le milieu réactionnel à la température de consigne. Un piston au centre du bol permet en position basse de fermer hermétiquement la partie haute, où se déroule la réaction, l'isolant ainsi de la partie basse. Durant le dosage, le dispositif est entièrement mis **sous flux d'argon** et le pH du milieu réactionnel est mesuré à l'aide d'une électrode adaptée aux mesures de pH à température élevée (Fisher Bioblock ®). A la fin de la manipulation, en tirant sur le piston, le solide est récupéré sur le filtre et la solution dans la partie basse du montage autoclave. L'ensemble de ce dispositif est fixé sur **une plaque mobile** assurant par rotation ($70 \text{ tours.min}^{-1}$) la mise en agitation du milieu réactionnel.

La partie supérieure dispose d'orifices permettant la mise en place de l'électrode pH, d'une pointe d'addition de la solution d'hydroxyde de sodium et de l'arrivée de gaz (argon).

➤ Résultats des titrages potentiométriques

A titre d'exemple, la Figure II-14 présente les courbes de titrages des suspensions de monazite en milieu NaClO_4 , NaNO_3 et Na_2SO_4 à 25°C .

➤ Détermination de la densité de sites

La densité de sites est un paramètre essentiel dans les études de sorption. En effet, il est nécessaire de connaître ce paramètre afin de réaliser les expériences de saut de sorption dans de bonnes conditions. Lors de ces expériences, il est important de se situer en dessous de la saturation des sites de surface afin d'éviter les interactions latérales de type colombien et les phénomènes de précipitation de surface.

La densité de sites a été estimée pour chacun des milieux et pour chacune des températures étudiées par comparaison des courbes de titrages des suspensions et des blancs correspondants. Les courbes des titrages représentant le nombre de mole d'ions hydroxydes ajoutés en fonction du nombre d'ions hydroxydes dosés présentent une partie linéaire. Cette partie linéaire correspond à la partie du dosage où l'ensemble des sites de surface a réagi et où les ions hydronium en solution ont été neutralisés. La différence entre les extrapolations des parties linéaires des courbes de titrages de la suspension et du blanc correspondant donne accès au nombre de moles d'hydroxydes nécessaires à la neutralisation des sites de surface (Δn). Connaissant la masse de poudre présente en suspension (m) et sa surface spécifique (A), la densité de sites peut être estimée selon l'équation Eq. II-5.

$$d_s = \frac{\Delta n \times N_A}{A \times m \times (10^9)^2}$$

Eq. II-5

où d_s est la densité de sites exprimée en sites.nm⁻²,
 N_A est le nombre d'Avogadro (6,022x10²³ mol⁻¹),
 Δn est le nombre de mole de sites de surface ayant réagi,
 A est la surface spécifique de la monazite exprimée en m².g⁻¹,
 m est la masse de monazite en g.

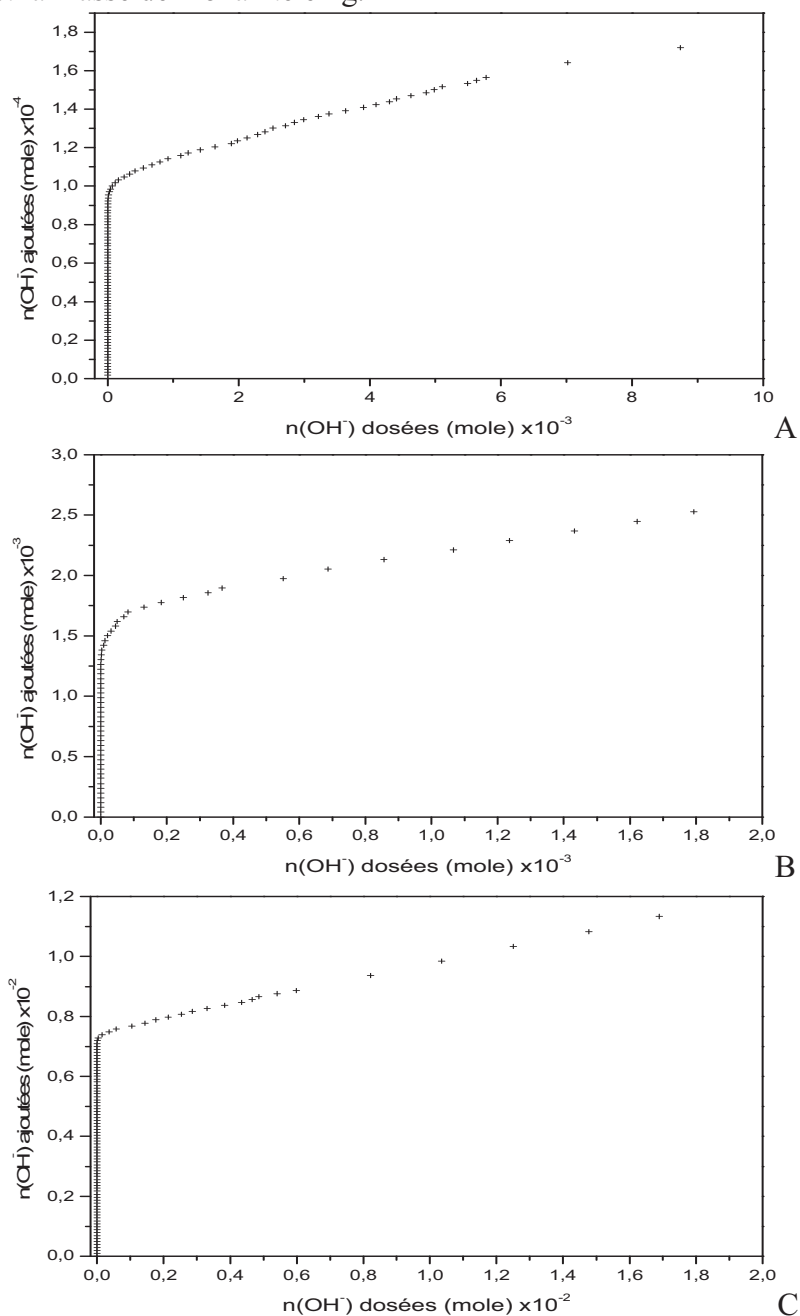


Figure II-14 : Courbes de titrages potentiométriques d'une suspension (37,5 g.L⁻¹) de la monazite en milieu NaClO₄ (A), NaNO₃ (B) et Na₂SO₄ (C) à 25°C représentant le nombre de mole d'ions OH⁻ ajoutés en fonction du nombre d'ions OH⁻ dosés.

La densité de sites de la monazite est estimée à 14 sites.nm² sur l'ensemble de la gamme de température étudiée (de 25°C à 95°C). Ce résultat est en accord avec les données rapportées dans la littérature qui sont en général comprises entre 1 et 20 sites.nm⁻² [30,31]. Ordoñez-Regil *et al.* [13], avaient, quant à eux, obtenu une densité de sites de 6 site.nm⁻² pour la monazite, par titrage potentiométrique en milieu KNO₃. Cette différence de densité de sites entre la monazite synthétisée au cours de ce travail et celle utilisée par Ordoñez-Regil *et al.* [13] participe à la différence de réactivité entre les deux poudres. Compte tenu de la démarche suivie dans cette étude, il est nécessaire de travailler avec un matériau présentant une surface spécifique la plus élevée possible de manière à avoir une réactivité suffisante (signaux de fluorescence et signaux thermiques les plus importants possibles tout en se trouvant en dessous de la saturation de surface). La monazite utilisée dans cette étude présente un nombre de sites disponibles pour la sorption de l'uranyle plus important que la monazite utilisée par Ordoñez-Regil *et al.*, ce qui est favorable à l'étude que nous souhaitons mener.

II.2.3.2. Modélisation des courbes de titrages potentiométriques

L'ensemble des courbes de titrages des suspensions de monazite a été modélisé à l'aide du code de calcul FITEQL [32] en utilisant le modèle de complexation de surface. Dans ce paragraphe, les modèles choisis pour décrire la répartition des ions à l'interface solide-solution et l'évolution de la charge de surface seront rappelés brièvement, le code de calcul utilisé et les résultats obtenus seront ensuite présentés.

➤ Choix du modèle de description de l'interface

Les titrages potentiométriques ont été réalisés, quel que soit le milieu, à une force ionique s'élevant à 1 M. Cette force ionique relativement élevée, nous a conduit à utiliser le **modèle à capacitance constante (CCM) pour décrire l'interface.**

➤ Choix du modèle de description de l'évolution de la charge de surface

Dans le cadre du modèle de complexation de surface, deux modèles permettent de décrire l'évolution de la charge de surface : le modèle 1-pK et le modèle 2-pK.

Ordoñez-Regil *et al.* [13], ont utilisé le modèle 2-pK lors de la modélisation de courbes de titrages potentiométriques de la monazite en milieu KNO₃. Cependant, la démarche suivie dans cette étude consiste à contraindre au maximum le système afin de réduire le nombre de

paramètres ajustables, le modèle 1-pK présentant un nombre de paramètres ajustables limité par rapport au modèle 2-pK, nous avons choisi le **modèle 1-pK pour décrire l'évolution de la charge de surface de la monazite synthétisée au cours de ce travail.**

➤ **Code de calcul FITEQL ^[32] et procédure de simulation**

Le code de calcul Fiteql 4.0 permet de modéliser les courbes expérimentales obtenues par titrages potentiométriques ainsi que les sauts de sorption. En effet, ce code de calcul permet de simuler le comportement qu'adopte une surface au contact d'une solution aqueuse et des ions qui la constituent à l'aide des principaux modèles de complexation de surface et en particulier du modèle à capacitance constante. En fixant un certain nombre de paramètres (contraintes telle que la surface spécifique) et en ajustant d'autres paramètres tels que la capacitance C, ce code de calcul permet de déterminer les constantes d'acidité des sites de surface du matériau.

Ce code utilise la minimisation des écarts entre les points expérimentaux et la courbe simulée par la méthode des moindres carrés. Le paramètre WSOS/DF (weighted sum of squares divided by degrees of freedom) permet d'évaluer la qualité de l'ajustement. Les paramètres ajustables sont modifiés afin d'obtenir le WSOS/DF le plus faible. Cette valeur dépend non seulement du nombre de degré de liberté du système (DF), mais également des incertitudes introduites et du nombre de points expérimentaux. En général, une bonne simulation doit aboutir à une valeur de WSOS/DF comprise entre 0,1 et 20 ^[32]. Deux types d'entités sont définis : les "composants" et les "espèces". Les "composants" sont des briques élémentaires permettant de définir de façon matricielle les entités chimiques "espèces" et permettent d'associer à chaque équilibre i ainsi défini une constante intrinsèque K_i^{int} , qui sera soit connue et fixée, soit ajustée par le code.

Dans le cas de la monazite, il existe deux types de sites de surface ($\equiv\text{LaOH}$ et $\equiv\text{POH}$) d'après Ordoñez-Regil *et al.* ^[10,13]. De plus, l'analyse par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) d'échantillons de monazite sur laquelle de l'uranyle a été sorbé a également mis en évidence la présence de deux types de sites de surface réactifs (chapitre III). Aussi, la simulation des courbes de titrages potentiométriques des suspensions de monazite sera effectuée en prenant en considération les deux types de sites de surface et les constantes d'acidité associées aux réactions de déprotonation ($\equiv\text{SOH}^{+0,5} \leftrightarrow \equiv\text{SO}^{-0,5} + \text{H}^+$) de chacun des types de sites seront déterminés.

Par ailleurs, les résultats issus des expériences de calorimétrie constituent une contrainte expérimentale. En effet, l'évolution de l'enthalpie de déprotonation de la surface en fonction de la température dans la zone (2) (Figure II-10) indique qu'il y a une diminution globale des pKa associés aux équilibres de déprotonation des deux sites de surface. De plus, l'enthalpie globale (sur les deux sites) de déprotonation de la surface s'élève à $-10 \pm 2 \text{ J.g}^{-1}$ (zone (3) Figure II-10).

L'incertitude introduite sur la valeur de pH mesuré est de 0,2 unité à 25°C et 0,3 unité entre 50°C et 95°C et celle sur la quantité totale de protons ajoutée lors des expériences de titrages potentiométriques est de 5 %. Le facteur de dilution correspondant à chaque point expérimental du titrage a également été pris en compte lors de la modélisation.

➤ **Simulation des courbes de titrages potentiométriques**

Les courbes de titrages potentiométriques des suspensions de monazite représentant les concentrations en protons ajoutés en fonction du pH mesuré et de la température sont présentées sur les figures Figure II-15, Figure II-16 et Figure II-17 pour les milieux NaClO_4 , NaNO_3 et Na_2SO_4 respectivement.

La température ne pouvant pas être modifiée facilement pour le code de calcul FITEQL, ce facteur sera modifié indirectement en faisant varier la capacitance C [33,34,35]. Ce paramètre sera, par ailleurs, fixé à 3,1 à 25°C dans le milieu de référence. Cette valeur est couramment utilisée dans la littérature pour modéliser le comportement acido-basique de LaPO_4 [13].

Quel que soit l'électrolyte, l'ajout d'une quantité donnée de base à la suspension, a un effet moins important sur la valeur de pH lorsque la température est plus élevée. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature [2,35,36]. L'effet observé était expliqué par une plus grande approche des cations constitutifs de l'électrolyte support de la surface chargée négativement, augmentant l'écrantage de la charge de surface.

Les simulations des titrages potentiométriques des suspensions de monazite en milieu NaClO_4 et NaNO_3 sont présentées sur la Figure II-18 et sur la Figure II-19 respectivement. Le Tableau II-3 regroupe les différents résultats obtenus à l'issue de la simulation des courbes en milieu NaClO_4 . La précision sur le logarithme des constantes d'équilibre est estimée à 0,2, cette incertitude prenant en compte l'optimisation de la capacitance de surface et l'incertitude de l'ajustement.

La modélisation des courbes de titrages potentiométriques en milieu Na_2SO_4 n'a, pour le moment, pas abouti. La détermination des constantes associées à la sorption des sulfates dans ce milieu n'a donc pas été réalisée dans le temps imparti. En effet, comme cela a été confirmé par la position du point de charge nulle de la monazite en milieu Na_2SO_4 , les sulfates se sorbent à la surface de la monazite, il conviendrait donc de réaliser une étude macroscopique de la sorption des sulfates afin de mieux appréhender les phénomènes surfaciques dans ce milieu.

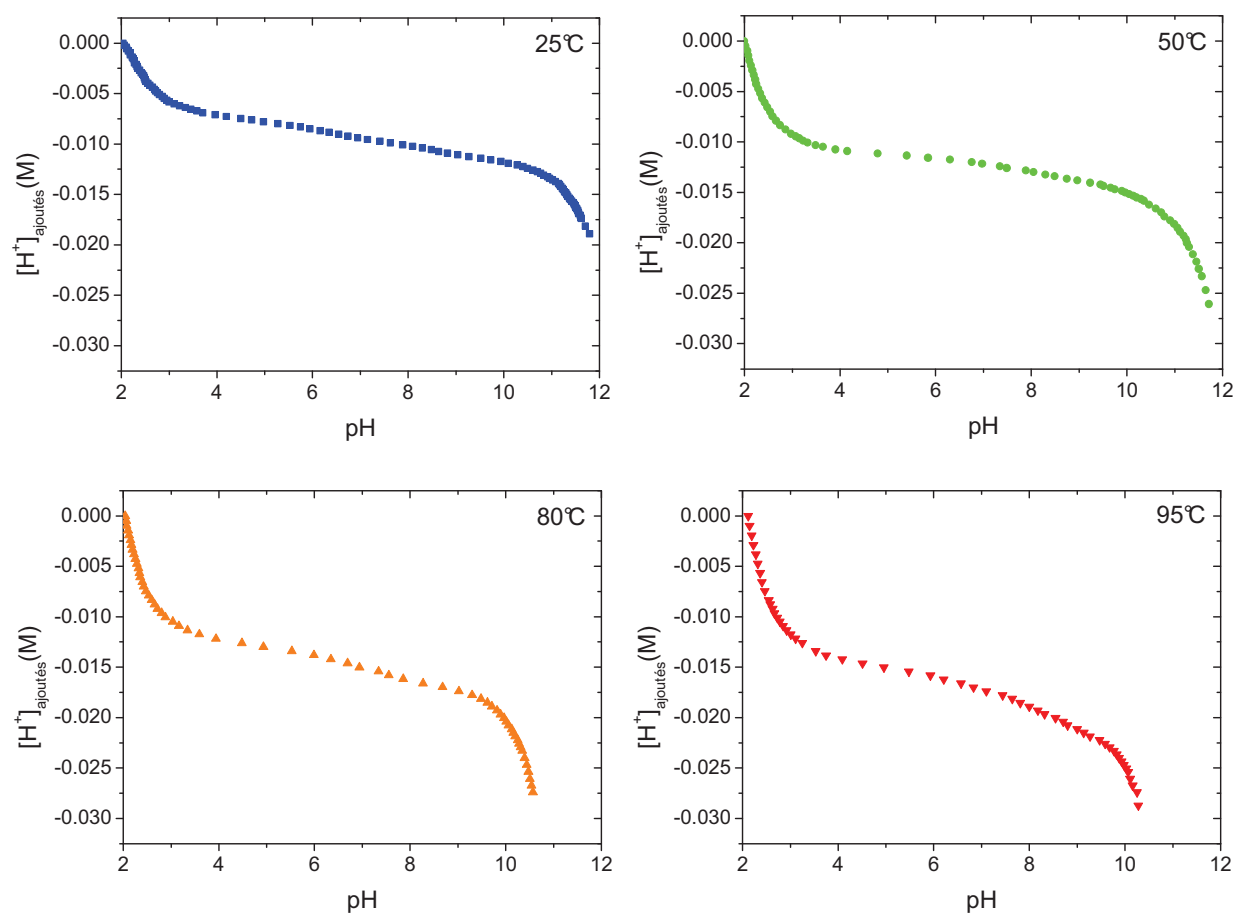


Figure II-15 : Courbes de titrages potentiométriques de LaPO_4 aux différentes températures, réalisées sur des suspensions ($m/V = 37,5 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu NaClO_4 à 1 M par ajout de base NaOH à 0,15 M ajustée à 1 M avec NaClO_4 .

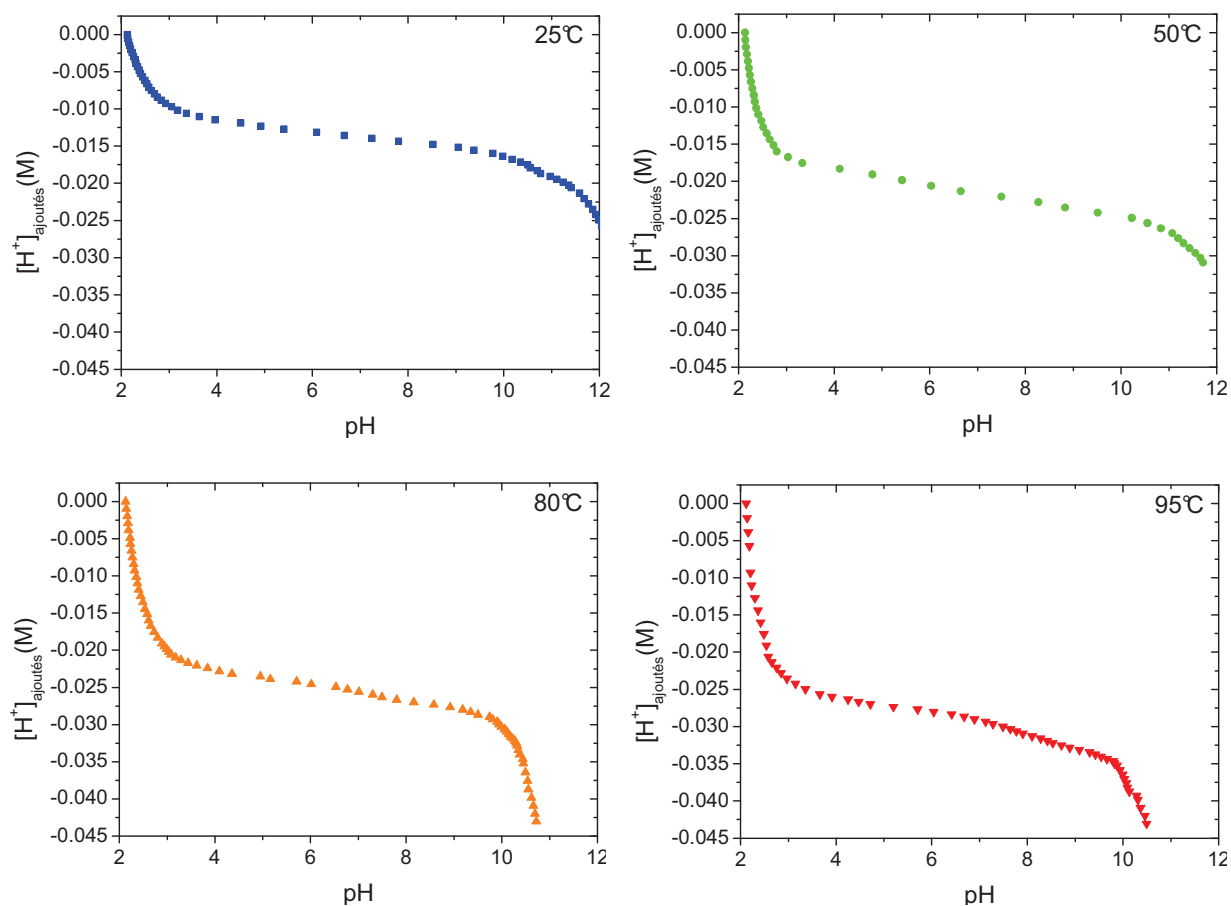


Figure II-16 : Courbes de titrages potentiométriques de LaPO_4 aux différentes températures, réalisées sur des suspensions ($\text{m/V} = 37,5 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu NaNO_3 à 1 M par ajout de base NaOH à 0,15 M ajustée à 1 M avec NaNO_3 .

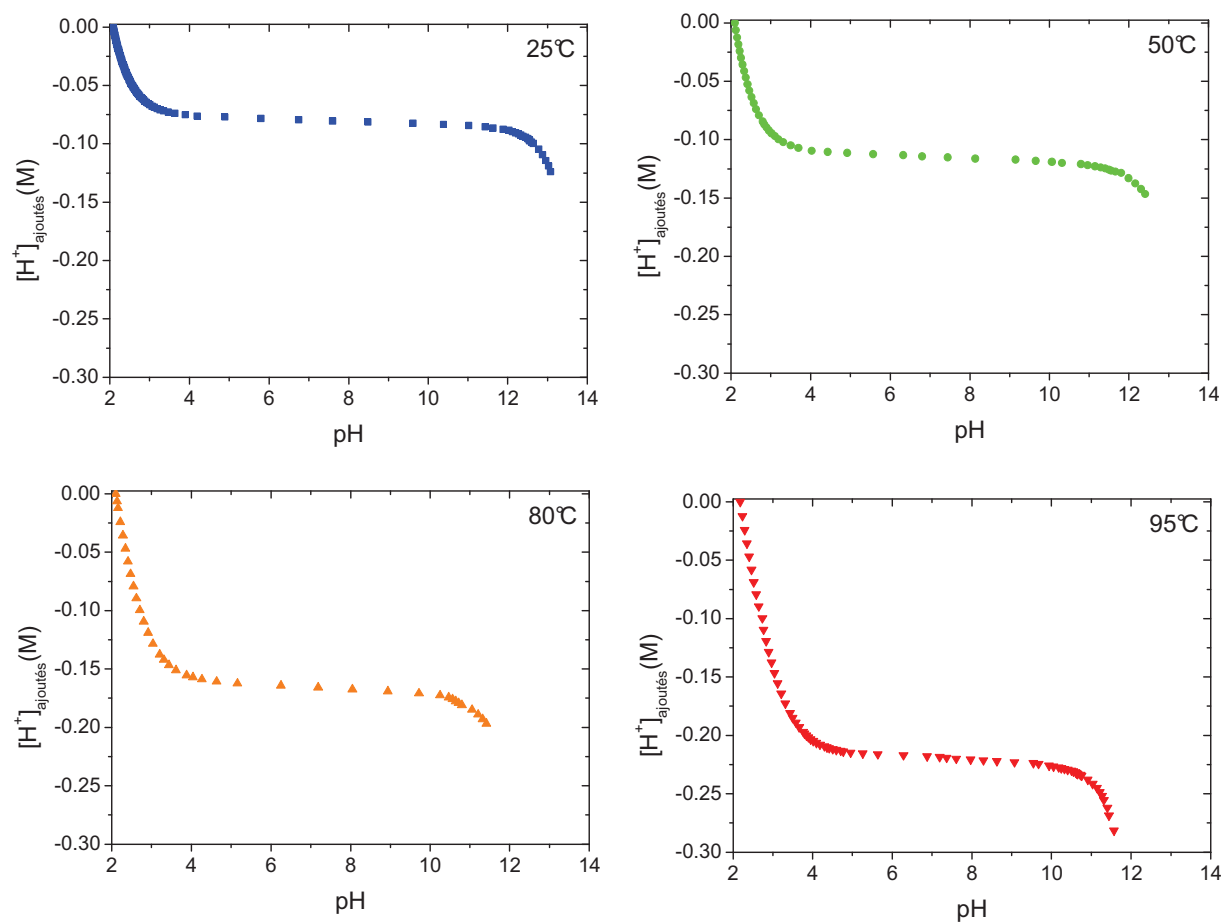


Figure II-17 : Courbes de titrages potentiométriques de LaPO_4 aux différentes températures, réalisées sur des suspensions ($\text{m/V} = 37,5 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu Na_2SO_4 à 0,33 M par ajout de base NaOH à 1 M.

➤ Milieu NaClO₄

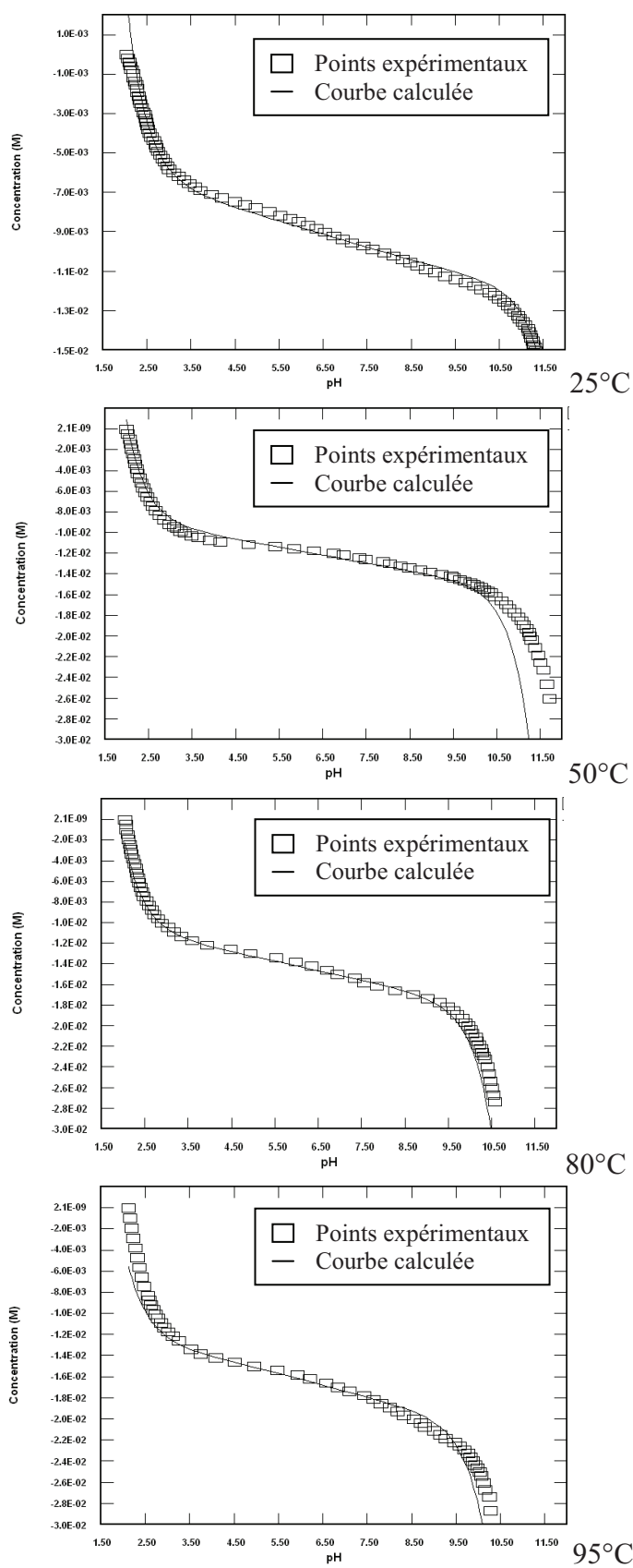


Figure II-18 : Modélisations des courbes de titrages potentiométriques de LaPO₄ (m/V = 37,5 g.L⁻¹) en milieu NaClO₄ 1 M entre 25°C et 95°C.

Un bon accord entre les données expérimentales et la courbe simulée est observé sur toute la gamme de température. A 50°C, aux pH les plus basiques, les courbes expérimentale et calculée présentent une divergence, cependant l'ajustement tient compte des contraintes expérimentales (pH de point de charge nulle et enthalpie de déprotonation).

Tableau II-3 : Logarithmes de la constante de déprotonation K_i , concentration en site C_i , pour les deux sites de surface de LaPO_4 , valeurs de la capacitance et qualité de l'ajustement (WSOS/DF) obtenus par modélisation des courbes de titrages potentiométriques des suspensions ($m/V = 37,5 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu NaClO_4 à 1 M

Température (°C)	C (F.m^{-2})	$\log K_{\equiv\text{XOH}}$	$\log K_{\equiv\text{YOH}}$	$C_{\equiv\text{XOH}}$ (mol.L^{-1})	$C_{\equiv\text{YOH}}$ (mol.L^{-1})	WSOS/DF
25	3,1	-1,7	-3,1	$7,5.10^{-3}$	$5,5.10^{-3}$	3,6
50	3,4	-1,6	-3,5	$1,1.10^{-2}$	$8,0.10^{-3}$	4,7
80	4,8	-1,7	-3,9	$1,4.10^{-2}$	$9,3.10^{-3}$	1,4
95	6,0	-1,7	-4,1	$1,6.10^{-2}$	$1,1.10^{-2}$	2,4

En milieu NaClO_4 (Tableau II-3), la capacitance augmente avec l'augmentation de la température passant de $3,1 \text{ F.m}^{-2}$ à 25°C à $6,0 \text{ F.m}^{-2}$ à 95°C soulignant le caractère isolant du matériau à plus haute température. Cette tendance a déjà été observée dans la littérature [35,36,37]. Par ailleurs, une capacitance de $3,1 \text{ F.m}^{-2}$ avait également été utilisée par Ordoñez-Regil *et al.* [13] lors de leur étude des propriétés acido-basique de LaPO_4 à température ambiante en milieu KNO_3 .

D'après les constantes de déprotonation obtenues (Tableau II-3), le site $\equiv\text{XOH}$ se déprotone à pH plus acide que le site $\equiv\text{YOH}$ et cela sur l'ensemble de l'intervalle de température étudié. Par ailleurs, la constante d'équilibre associé au site noté $\equiv\text{XOH}$ est environ constante lorsque la température augmente suggérant que la déprotonation de ce site selon le modèle 1-pK ($\equiv\text{XOH}^{+0,5} \leftrightarrow \equiv\text{XO}^{-0,5} + \text{H}^+$) est un phénomène athermique alors que la déprotonation du site $\equiv\text{YOH}$ est défavorisée par une élévation de température indiquant un caractère exothermique associé à l'équilibre de déprotonation $\equiv\text{YOH}^{+0,5} \leftrightarrow \equiv\text{YO}^{-0,5} + \text{H}^+$. Les constantes thermodynamiques associées aux réactions de déprotonation de chaque site ont été déterminées à partir de l'évolution des logarithmes en fonction de la température en utilisant la loi de Van't Hoff, le Tableau II-4 rassemble ces données.

Tableau II-4 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H$) et d'entropie ($\Delta_r S$) obtenues par modélisation des données des titrages potentiométriques.

	Réaction	$\equiv\text{XOH}$	$\equiv\text{YOH}$
$\Delta_r H$ (kJ.mol ⁻¹)	$\equiv\text{SOH}^{+0,5} \leftrightarrow \equiv\text{SO}^{-0,5} + \text{H}^+$	0	-29
$\Delta_r S$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)		-33	-157

En accord avec la contrainte expérimentale forte de l'enthalpie globale déduite des mesures calorimétriques (-9,5 kJ.g⁻¹ soit -27 kJ.mol⁻¹ compte tenu de la densité de sites totale obtenue par modélisation : 17 site.nm⁻²), l'évolution des constantes en fonction de la température a été ajustée par application de la loi de Van't Hoff (la somme des enthalpies calculées 0 kJ.mol⁻¹ + -29 kJ.mol⁻¹ correspondant à l'enthalpie globale).

Les concentrations en sites obtenues par modélisation s'élèvent à 7,5.10⁻³ mol.L⁻¹ et 5,5.10⁻³ mol.L⁻¹ à 25°C pour les sites $\equiv\text{XOH}$ et $\equiv\text{YOH}$ respectivement soit **17 sites.nm⁻² au total** et un ratio de 0,7 entre les sites $\equiv\text{YOH}$ et $\equiv\text{XOH}$. La densité de sites déterminée par modélisation est donc légèrement supérieure à celle estimée par différence des courbes de titrages potentiométriques de la suspension et du blanc correspondant (14 sites.nm⁻²). Cet écart d'environ 20 % est acceptable. Lors des titrages potentiométriques, on se place au pH de point de charge nulle pour débiter le titrage afin de considérer qu'il y a autant de sites chargés négativement que de sites chargés positivement, or la mesure de pH lors des titrages, tout comme celle du pH_{PCN}, est entachée d'une incertitude. Un résiduel de sites chargés (positivement ou négativement) peut donc subsister, aussi une partie des groupements se trouvant sous la forme chargée positivement (ou négativement) ne sera pas compensée par les sites chargés négativement (ou positivement) pouvant expliquer la sous estimation de la densité de sites déterminée par différence entre la courbe correspondant à la suspension et celle du blanc.

Par ailleurs, la concentration en sites de surface augmente avec la température, cependant, le même rapport entre les concentrations de chacun des sites (0,7) a été respecté sur tout l'intervalle de température. L'évolution en site de surface est attribuée à l'évaporation de la solution au cours des titrages. En effet, bien qu'un montage autoclave ait été utilisé afin de minimiser ce phénomène, il subsiste encore des phénomènes d'évaporation : la présence du flux d'argon en est responsable, en effet le montage n'est plus complètement isolé de l'extérieur. De nouvelles expériences devront être réalisées afin de limiter ces évaporations.

➤ Milieu NaNO₃

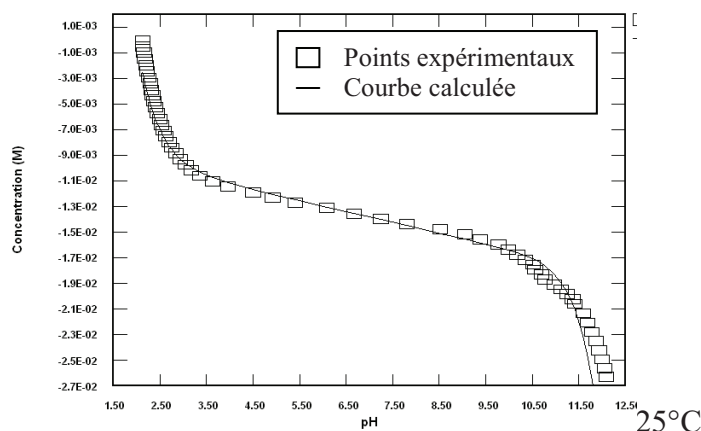


Figure II-19 : Modélisations des courbes de titrages potentiométriques de LaPO₄
(m/V = 37,5 g.L⁻¹) en milieu NaNO₃ 1 M à 25°C.

A 25°C, un bon accord entre les données expérimentales et la courbe simulée est observé lorsque les constantes acido-basiques sont prises égales à celles obtenues en milieu NaClO₄. En revanche, la modélisation des courbes de titrages potentiométriques des suspensions de monazite en milieu NaNO₃ entre 50°C et 95°C n'a pas abouti à des résultats similaires à ceux obtenus en milieu NaClO₄ d'une part et ne sont pas cohérents avec les expériences de titrages en masse (pH_{PCN} inférieurs à 2,1) d'autre part. Les résultats des titrages en masse ayant mis en évidence une invariance du pH de point de charge nulle de la monazite entre les milieux NaClO₄ et NaNO₃, il a été supposé que le matériau adoptait le même caractère acido-basique dans les deux milieux. Aussi, les constantes acido-basiques dans ce milieu ont été prises égales à celles obtenues en milieu NaClO₄. Il est cependant important de noter que la modélisation des courbes de titrages potentiométriques obtenues en milieux NaClO₄ et NaNO₃ à 25°C aboutit aux mêmes constantes acido-basiques et à la même densité de sites mais que **la capacitance obtenue en milieu NaNO₃ (3,8 F.m⁻²) est supérieure à celle obtenue en milieu NaClO₄ (3,1 F.m⁻²)**. Cette différence est attribuée aux phénomènes électrostatiques qui diffèrent entre les deux milieux alors que la contribution chimique est identique dans les deux milieux (même pH_{PCN} et mêmes constantes acido-basiques). Les expériences en milieu NaNO₃ entre 50°C et 95°C n'ayant pas pu être reproduites dans le temps imparti, la capacitance entre 50°C et 95°C n'a pu être déterminée.

➤ Comparaison aux données de la littérature

Peu d'auteurs se sont intéressés à la détermination des constantes acido-basiques des sites de surfaces de composés phosphatés.

La différence de réactivité des groupements P_2O_7 observée à 25°C pour le même substrat ZrP_2O_7 par Drot *et al.* qui ont obtenu des logarithmes égaux à 3,2 et -4,2 pour les constantes de protonation et de déprotonation respectivement et Finck *et al.* ^[37] qui rapportent des logarithmes de 1,6 et -5,6 respectivement, met en évidence la **différence de réactivité des matériaux synthétiques** également observée entre la poudre de $LaPO_4$ utilisée au cours de ce travail et celle étudiée par Ordoñez-Regil *et al.* ^[13]. Ces auteurs ont réalisé des expériences de titrages potentiométriques de poudre d'orthophosphate de lanthane en milieu KNO_3 à 0,5 M à température ambiante. Ils ont ainsi déterminé les constantes de protonation et de déprotonation des sites de surface de la monazite (modèle 2-pK) par modélisation des courbes de titrages potentiométriques par le logiciel FITEQL en utilisant le modèle à capacitance constante. Les logarithmes des constantes de protonation et de déprotonation rapportés s'élèvent respectivement à 3,6 et -5,4 pour le site $\equiv POH$ et à 2,1 et -2,9 pour le site $\equiv LaOH$.

Finck *et al.* ^[37] se sont également intéressés à l'influence de la température sur le comportement acido-basique des sites de surface de ZrP_2O_7 en modélisant les courbes de titrages potentiométriques obtenues entre 25°C et 90°C rapportant une augmentation des constantes de protonation et de déprotonation avec une élévation de la température, les constantes de protonation passant de 1,3 et 1,6 à 25°C à 2,0 et 2,1 à 90°C pour les sites $\equiv ZrO$ et $\equiv P_2O_7$ respectivement et les constantes de déprotonation passant de -2,7 et -5,6 à 25°C à -2,0 et -4,8 à 90°C pour les sites $\equiv ZrO$ et $\equiv P_2O_7$ respectivement.

N. Finck ^[2] recense dans son manuscrit quelques études dans lesquelles les constantes associées aux équilibres acido-basiques des sites de surface de divers oxydes ont été déterminées par modélisation des courbes de titrages potentiométriques : Angove *et al.* ^[33] ont ainsi déterminé les constantes associées aux réactions de protonation et de déprotonation des sites de surface d'une goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) entre 10°C et 70°C. Mettant ainsi en évidence une diminution de la constante de protonation qui passe de 7,66 à 10°C à 5,91 à 70°C et une augmentation de la constante de déprotonation qui passe de -10,21 à -8,86 sur le même intervalle de température. Mustafa *et al.* ^[38] ont également observé une diminution de la constante de protonation et une augmentation de la constante de déprotonation lors d'une étude réalisée sur $\gamma\text{-Al}_2O_3$ jusqu'à 60°C. Halter *et al.* ^[35] ont quant à eux mis en évidence une diminution des deux constantes entre 25°C et 70°C pour $\alpha\text{-Al}_2O_3$. Karasyova *et al.* ^[39] ont

observé une invariance de la constante de protonation alors que la constante de déprotonation augmentait dans le cas d'une hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Récemment, N. Finck ^[2] a déterminé les enthalpies de protonation et de déprotonation (modèle 2-pK) du diphosphate de zirconium en milieu KNO_3 à 0,5 M par modélisation de courbes de titrages potentiométriques acquises entre 25°C et 90°C. Cet auteur rapporte des enthalpies positives pour l'ensemble des sites de surface) et ce pour les équilibres de protonation (26 J.mol⁻¹ et 15 kJ.mol⁻¹ pour les sites $\equiv\text{ZrO}$ et $\equiv\text{PO}$ respectivement) et de déprotonation (21 J.mol⁻¹ et 26 kJ.mol⁻¹ pour les sites $\equiv\text{ZrO}$ et $\equiv\text{PO}$ respectivement). D'autres auteurs ont déterminé les enthalpies associées à ce type de réactions sur une alumine par titrage microcalorimétrique ^[3,4], rapportant des enthalpies associées aux équilibres de première et de deuxième déprotonation positives (80 kJ.mol⁻¹ et 5 kJ.mol⁻¹^[3] et 28 kJ.mol⁻¹ et 21 kJ.mol⁻¹^[4]) et Kallay *et al.* ^[40] rapportent quant à eux les enthalpies de protonation et de déprotonation des sites de surface d'une hématite déterminées par titrages calorimétriques et indiquent que ces réactions sont endothermiques. L'ensemble de ces résultats montrent que **la dépendance en température des constantes acido-basiques des sites de surface et par conséquent le signe des enthalpies sont dépendants du matériau** et qu'aucune règle ne peut être établie quant à l'évolution des constantes en fonction de la température à l'issue de ce résumé des données de la littérature. Ceci souligne l'importance d'une étude thermodynamique pour comprendre le comportement qu'adopte le matériau en fonction de la température au contact d'un ion sorbé tel que l'uranyle.

Relativement peu d'études ont été réalisées sur les phosphates, peu de valeurs sont donc disponibles dans la littérature pour ces composés. Une capacitance de 3,1 F.m⁻² a été utilisée avec succès lors de la modélisation de données expérimentales obtenues pour des composés phosphatés tels que ZrP_2O_7 , $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ^[25,41], ou LaPO_4 ^[13]. D'autres auteurs ont quant à eux utilisé une capacitance de 2,5 F.m⁻² lors de la modélisation de données expérimentales obtenues pour ZrP_2O_7 ^[2]. Les capacitances obtenues à 25°C au cours de ce travail s'élèvent à 3,1 F.m⁻² et 3,8 F.m⁻² en milieu NaClO_4 et NaNO_3 respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature qui montrent que globalement, **la capacitance est plus importante pour les composés phosphatés que pour les oxydes** (C généralement comprise entre 1,0 et 1,9 F.m⁻² à 25°C pour les oxydes) **et que pour des forces ioniques plus importantes, la capacitance a tendance à augmenter** ^[8,19,31,35,42-44].

Par ailleurs, **la capacitance C augmente avec la température**. Cette tendance a déjà été observée lors des titrages de ZrP_2O_7 réalisés en milieu KNO_3 entre 25°C et 90°C par

Finck *et al.* [37]. L'augmentation de la capacitance avec la température a également été observée sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors d'une étude réalisée en milieu NaNO_3 entre 25°C et 70°C par Halter W.E. [35] ou encore sur la phase rutile de TiO_2 au cours d'une étude effectuée en milieu NaCl entre 25°C et 250°C par Machesky *et al.* [36]. **Cette augmentation de la capacitance avec l'augmentation de la température est attribuée au caractère isolant du matériau qui est plus important à plus haute température.**

➤ Résumé

Un bon accord a été obtenu entre les données expérimentales et les courbes simulées en milieu NaClO_4 sur toute la gamme de température. Il a également été mis en évidence que dans ce milieu de référence, la constante de déprotonation suivant l'équilibre $\equiv\text{SOH}^{+0,5} \leftrightarrow \equiv\text{SO}^{-0,5} + \text{H}^+$, est constante ($\log K_{\equiv\text{XOH}} \approx 1,6$) pour le site noté $\equiv\text{XOH}$. Ce résultat est en accord avec l'invariance de l'enthalpie en fonction de la température observée par calorimétrie ($\Delta_r H = -0,6 \text{ J.g}^{-1}$ pour des pH inférieurs à 2,5). Pour le site noté $\equiv\text{YOH}$, la constante de déprotonation augmente avec la température ($\log K_{\equiv\text{YOH}} = -5,0; -4,6; -4,1$ et $-3,9$ à 25°C, 50°C, 80°C et 95°C respectivement) en accord avec l'augmentation de la variation d'enthalpie observé par calorimétrie pour des pH compris entre 2,5 et 4,3. Ces résultats mettant en évidence un caractère athermique ($\Delta_r H_{\equiv\text{XOH}} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et exothermique ($\Delta_r H_{\equiv\text{YOH}} = -29 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour la réaction de déprotonation des sites $\equiv\text{XOH}$ et $\equiv\text{YOH}$ respectivement ce qui est en accord avec une enthalpie globale négative obtenue par calorimétrie. En milieu NaNO_3 , seule la modélisation de la courbe de titrage potentiométrique à 25°C a permis d'obtenir un ajustement de bonne qualité tout en respectant des constantes d'acidité et des densités de sites cohérentes avec celles obtenues en milieu NaClO_4 d'une part et une valeur de pH de point de charge nulle en accord avec les expériences de titrages en masse (2,1 unités). Les expériences de titrages potentiométriques aux températures plus élevées devront être de nouveau effectuées. En attendant, les constantes d'équilibre ont été prises égales à celles obtenues en milieu NaClO_4 conformément à ce qui a été obtenu à l'issue de la modélisation à 25°C d'une part et de l'invariance du pH de point de charge nulle entre les deux milieux d'autre part. Par ailleurs, il a été observé que la capacitance augmente avec la température. Cette évolution est en accord avec les résultats recensés dans la littérature et est attribuée au caractère isolant du matériau qui est plus important à plus haute température.

II.2.4. DISCUSSIONS

Deux sites différents sont présents à la surface de la monazite, les sites $\equiv\text{LaOH}$ et $\equiv\text{POH}$, ces sites présentent des propriétés acido-basiques (pK_a) différentes comme cela a pu être mis en évidence au cours de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques de la monazite. L'équilibre de déprotonation de l'un des sites est associé à une constante d'équilibre constante entre 25°C et 95°C (noté $\equiv\text{XOH}$ au cours de la modélisation) et l'équilibre de déprotonation du second site (site noté $\equiv\text{YOH}$) est associé à une constante qui évolue avec la température, témoignant du caractère exothermique de cette seconde réaction. L'avancement des réactions de déprotonation est dépendant du pH. A un pH donné, l'avancement de la réaction de déprotonation du premier type de site n'est pas le même que celui du second, ainsi la chaleur mesurée expérimentalement à un pH donné, dépendant d'une part de l'avancement de chacune des réactions de déprotonation et d'autre part de l'enthalpie associée à chacune de ces réactions, varie avec la température comme l'illustre la Figure II-10 (zone (2)). Lorsque l'équilibre est atteint pour les deux réactions de déprotonation (zone (3) de la Figure II-10), l'enthalpie globale est constante en fonction de la température et s'élève à -27 kJ.mol^{-1} .

La détermination par mesure directe de la chaleur mise en jeu nécessite de se placer à un pH suffisamment élevé de manière à ce que les équilibres de déprotonation de chacun des sites soient atteints. En effet, la chaleur mesurée dépend de l'avancement des réactions de déprotonation de chaque site de surface. Par ailleurs, cette méthode donne accès à l'enthalpie globale de déprotonation de la surface mais ne permet pas de déterminer directement la contribution thermodynamique de chacun des sites. Par ailleurs, on utilise la loi de Van't Hoff pour calculer les enthalpies à partir des données issues de la modélisation, la détermination expérimentale des enthalpies a permis de vérifier la validité de cette loi appliquée à nos systèmes tout en réduisant le nombre de degré de liberté, limitant ainsi l'incertitude de l'ajustement lors de la simulation des données. La modélisation des courbes des titrages potentiométriques présente l'avantage de permettre de discriminer les enthalpies de chacun des types de sites et donne accès à la concentration de chaque site contrairement à la calorimétrie de mélange. La complémentarité de ces deux méthodes permet d'obtenir, avec une plus grande fiabilité les constantes de déprotonation des sites de surface.

CONCLUSION

La monazite utilisée au cours de cette étude a été synthétisée par nos soins, il a été vérifié par diffraction des rayons X, qu'aucune phase secondaire n'était présente dans la poudre préparée. Après une première mesure de la surface spécifique de la monazite ($1,4 \pm 0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), il a été décidé de broyer la poudre afin d'en augmenter la surface spécifique et ainsi d'augmenter le nombre de sites de surface disponibles à l'adsorption de l'uranyle. L'étude de la réactivité de la monazite vis-à-vis de la solution aqueuse exempte d'uranyle (hydratation) a été réalisée sur la poudre broyée et présentant une surface spécifique de $12,1 \pm 0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Par ailleurs, les données de la littérature indiquent que la dissolution de la monazite dans les conditions expérimentales fixées dans cette étude est négligeable.

La monazite synthétique a ensuite été caractérisée d'un point de vue acido-basique. Elle présente un pH de point de charge nulle faible en comparaison aux autres composés phosphatés référencés dans la littérature. Le pH_{PCN} s'élève à 2,1 unités pH en milieu NaClO_4 et NaNO_3 à 1 M et à 3,2 unités en milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M. Ces résultats ont permis de mettre en évidence l'existence de phénomènes de sorption des ions sulfates sur LaPO_4 . Les enthalpies mises en jeu dans les phénomènes d'hydratation du matériau en milieu NaClO_4 ont été déterminées par mesure directe des chaleurs associées au phénomène d'hydratation de la surface par microcalorimétrie de mélange. Les résultats ainsi obtenus ont permis de réaliser la modélisation des courbes de titrages potentiométriques en diminuant le nombre de degrés de liberté du système. Les constantes d'équilibre des réactions de déprotonation de chacun des deux types de surface $\equiv\text{XOH}$ et $\equiv\text{YOH}$ de la monazite selon le modèle 1-pK ($\equiv\text{SOH}^{+0,5} \rightleftharpoons \equiv\text{SO}^{-0,5} + \text{H}^+$) ont été déterminées. L'augmentation de la température n'a pas d'influence significative sur la constante de déprotonation du site $\equiv\text{XOH}$ alors qu'elle défavorise la déprotonation du site $\equiv\text{YOH}$ indiquant des réactions athermique et exothermique respectivement.

La monazite ayant été caractérisée d'un point de vue massif et d'un point de vue acido-basique, l'étude de la sorption de l'uranyle sur ce substrat peut être réalisée.

Bibliographie

- 1 **Almazan-Torres** M.G., “Effet de la température sur les mécanismes d'interaction entre l'ion uranyle et l'oxophosphate de zirconium)”, *Thèse Université Paris XI*, Soutenue en **2007**.
- 2 **Finck** N., “Effets de la température sur les mécanismes d'interaction entre les ions europium (III) et uranyle et le diphosphate de zirconium”, *Thèse de l'Université de Paris XI Orsay*, Soutenue en **2006**.
- 3 **Morel** J. P., Marmier N., Hurel C. and Morel-Desrosiers N., “Effect of temperature on the acid-base properties of the alumina surface: microcalorimetry and acid-base titration experiments”, *Journal of Colloid Interface Science.*, **2006**, 298 (2), pp 773-779.
- 4 **Tombàcz** E., Szekeres M. and Klumpp E., “Interfacial acid-base reactions of aluminium oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 2. Calorimetric study on ionization of surface sites”, *Langmuir*, **2001**, 17, pp 1420-1425.
- 5 **Morel** J. P., Marry V., Turq P., Morel-Desrosiers N., “Effect of temperature on the retention of Cs^+ by Na-Montmorillonite: microcalorimetric investigation”, *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17, pp 2812-2817.
- 6 **Lantenois** S., Prélôt B., Douillard J.-M., Szczodrowski K. and Charbonnel M.C., “Flow microcalorimetry: Experimental development and application to adsorption of heavy metal cations on silica”, *Applied Surface Science*, **2007**, 253, pp 5807-5813.
- 7 **Morel** J. P., Marmier N., Hurel C. and Morel-Desrosiers N., “Effect of temperature on the sorption of europium on alumina: Microcalorimetry and batch experiments”, *Journal of Colloid Interface Science.*, **2011**, 376, pp 196-201.
- 8 **Vandenborre** J., “Etude multi-échelle des mécanismes d'interaction des ions aquo uranyle avec les surfaces de l'oxyde de titane (poudres et monocristaux)”, *Thèse Université Paris XI*, Soutenue en **2005**.
- 9 **Mullica** D. F., Milligan W.O., Grossie D.A., Beall G.W., Boatner I.A., “Ninefold coordination in LaPO_4 : pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron”, *Inorganica Chimica Acta*, **1984**, 95, pp 231-236.
- 10 **Ordoñez-Regil** E., Drot R., Simoni E. and Ehrhardt J.J., “Sorption of Uranium(VI) onto Lanthanum Phosphate”, *Langmuir*, **2002**, 18, pp 7977-7984.

-
- 11 **Pepin J.** and Vance E., “Crystal data for rare earth orthophosphates of the monazite structure-type”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1981**, 43, 2807-2809.
- 12 **Catalette H.**, Dumonceau J. and Ollar P., “Sorption of cesium, barium and europium on magnetite”, *Journal of Contaminant Hydrology*, **1998**, 35, pp 151-159.
- 13 **Ordoñez-Regil E.**, Drot R. and Simoni E., “Surface complexation modeling of uranium(VI) sorbed onto lanthanum monophosphate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 263, 391-399.
- 14 **Sales, B. C.**, White, C. W. and Boatner L. A. “A comparison of the corrosion characteristics of synthetic monazite and borosilicate glass containing simulated nuclear defense waste”, *Nuclear Chemical Waste Management*, **1983**, 4, 281.
- 15 **Firsching F.H.** and Brune S.N., “Solubility Products of the Trivalent Rare-Earth Phosphates”, *American Chemical Society*, **1991**, 36, pp 93-95.
- 16 **Brandel V.**, Dacheux N., Genet M., Pichot E. and Thomas A.C., “Thorium phosphates as matrices for radionuclide immobilisation”, in “The environmental Challenges of Nuclear Disarmament” by Baca T.E. and Florkowski T., *Kluwer Academic Publishers*, **2000**, pp 85-92.
- 17 **Liu X.** and Byrne R.H., “Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1997**, 61, No. 8, pp. 1625-1633.
- 18 **Noh J.S.**, Schwarz J.A., “Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1989**, 130, pp 157-164.
- 19 **Lomenech C.**, Drot R. and Simoni E., “Speciation of uranium(VI) at the solid/solution interface: sorption modelling on zirconium silicate and zirconium oxide”, *Radiochimica Acta*, **2003**, 91, pp 453-461.
- 20 **Almazan-Torres M.G.**, Drot R., Mercier-Bion F., Catalette H., Den Auwer C. and Simoni E., “Surface complexation modeling of uranium(VI) sorbed onto zirconium oxophosphate versus temperature: Thermodynamic and structural approaches”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 323, pp 42–51.

-
- 21 **Garcia-Gonzalez** N., Ordoñez-Regil E., Simoni E. and Barrera-Díaz C. E. “Effect of organic acids on sorption of uranyl ions in solution onto ZrP_2O_7 ”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2010**, 283, pp 409-415.
- 22 **García-Rosales** G., Drot R., Mercier-Bion F., Lagarde G. and Simoni E., “Interaction between U(VI) and SrTiO_3 surfaces versus temperature”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 333, pp 104-113.
- 23 **Missana** T., García-Gutiérrez M. and Fernández V., “Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: Experimental study and surface complexation modelling”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67, pp 2543-2550.
- 24 **Ortiz-Oliveros** H.B., Ordoñez-Regil E. and Fernández-Valverde, “Sorption of uranium(VI) onto strontium titanate in KNO_3 medium”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2009**, 279, pp 601-610.
- 25 **Drot** R., Lindecker C., Fourest B. and Simoni E., “Surface characterization of zirconium and thorium phosphate compounds”, *New Journal of Chemistry*, **1998**, 22, pp 1105-1109.
- 26 **Perrone** J., Fourest B. and Giffaut E., “Surface Characterization of Synthetic and Mineral Carbonate Fluoroapatites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, 249, pp 441–452.
- 27 **Denoyel** R., “In situ methods for studying adsorbed phases at the solid/liquid interface: microcalorimetry and ellipsometry”, *Comptes Rendus Geoscience*, **2002**, 334, pp 689-702.
- 28 **Brun** M. and Claudy P., “Caractérisations. Microcalorimétrie”, *Les techniques de l'ingénieur*, P 1200.
- 29 Notice technique : **Setaram** instrumentation, “C 80 - Mise en service”.
- 30 **Dzombak** D. A. and Morel F. M. M., “Surface Complexation Modelling, Hydrous Ferric Oxide”, *Wiley Intersciences, New York*, **1990**.
- 31 **Hayes** K.F., Redden G., Ela W. and Leckie J.O., “Surface Complexation Models: An Evaluation of Model Parameter Estimation Using FITEQL and Oxide Mineral Titration Data”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1991**, 142, No 2, pp 448-469.
- 32 **Herbelin** A. and Westall J., “FITEQL. A computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data”, Report 96-01, Department of Chemistry Oregon State University Corvallis, Oregon 97331, **1996**.

-
- 33 **Angove** M. J., Johnson B. B., and Wells J. D., “The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on kaolinite”, *Journal of Colloid Interface Science*, **1998**, 204, pp 93-103.
- 34 **Angove** M. J., Wells J. D., and Johnson B. B., “The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on goethite”, *Journal of Colloid Interface Science*, **1999**, 211, pp 281-290.
- 35 **Halter** W. E., “Surface acidity constants of α -Al₂O₃ between 25 and 70°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1999**, 65, pp 3077-3085.
- 36 **Machesky** M.L., Wesolowski D.J., Palmer D.A. and Ichiro-Hayashi K., “Potentiometric Titrations of rutile Suspensions to 250°C”. *Journal of Colloid and Interface Science* , **1998**, 200, pp 298-309.
- 37 **Finck** N., Drot R., Mercier-Bion F., Simoni E. and Catalette H., “Temperature effects on the surface acidity properties of zirconium diphosphate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 312, pp 230–236.
- 38 **Mustafa** S., Dilara B., Neelofer Z., Naeem A. and Tasleem S., “Temperature effect on the surface charge properties of γ -Al₂O₃”, *Journal of Colloid Interface Science*, **1998**, 204, pp 284-293.
- 39 **Karasyova** O. N., Ivanova L. I., Lakshatanov L. Z. and Lövgren L., “Strontium sorption on hematite at elevated temperatures”, *Journal of Colloid Interface Science*, **1999**, 220, pp 419-428.
- 40 **Kallay** N., Preocanin T., Zalac S., Lewandowski H. and Narres H. D., “Electrostatic contribution to the enthalpy of charging at hematite/electrolyte interface”, *Journal of Colloid Interface Science*, **1999**, 211 , pp 401-407.
- 41 **Drot** R., Simoni E., and Denauwer C., “Structural environment of uranium (VI) species sorbed onto ZrP₂O₇: X-ray absorption spectroscopy study”, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, t. 2, Série II c*, **1999**, pp 111-117.
- 42 **Gao** Y. and Mucci A., “Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater”, *Chemical Geology*, **2003**, 199, pp 91-109.

43 **Marmier** N., Delisée A. and Fromage F., “Surface complexation modeling of Yb(III), Ni(II), and Cs(I) sorption on magnetite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 211, pp 54-60.

44 **Marmier** N. and Fromage F., “Comparing electrostatic and nonelectrostatic surface complexation modelling of the sorption of lanthanum on hematite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 212, pp 252-263.

Chapitre III :

Sorption de l'uranyle

Chapitre III : Sorption de l'uranyle

INTRODUCTION

Le chapitre précédent a permis de déterminer les constantes acido-basiques qui gouvernent la réactivité de la monazite en solution aqueuse dans trois électrolytes, NaClO_4 , NaNO_3 et Na_2SO_4 à force ionique 1 M et pour des températures comprises entre 25°C et 95°C. Les réactions acido-basiques définissent la charge de surface σ_0 . Cette charge superficielle influence les interactions entre les ions en solution et la surface elle-même. Les forces électrostatiques entre les ions en solution et la surface du matériau participent aux phénomènes de sorption. Une seconde composante, chimique, s'ajoute aux forces électrostatiques. Cette composante chimique ne dépend, quant à elle, que de l'ion considéré.

La caractérisation physico-chimique et acido-basique de la monazite dans chacun des milieux ayant été effectuée, l'étude des phénomènes de sorption peut être réalisée. L'étude thermodynamique de ces phénomènes a été réalisée selon la démarche suivante :

Les entités formées à la surface de la monazite ont été déterminées à l'aide des résultats des expériences de sorption, des diagrammes de spéciation en solution dans chacun des milieux et d'analyses spectroscopiques par Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle. Des expériences de microcalorimétrie de mélange ont été effectuées afin d'étudier les phénomènes thermiques accompagnant la sorption. Les enthalpies associées à ce phénomène ont ainsi été déduites des chaleurs déterminées expérimentalement. Puis, les courbes de sauts de sorption ont été modélisées afin de déterminer les constantes d'équilibre. Le précédent chapitre ayant permis de vérifier que la loi de Van't Hoff est respectée pour le processus d'hydratation de la surface, l'évolution des constantes d'équilibre en fonction de la température donnant accès aux grandeurs thermodynamiques sera déterminée en utilisant la loi de Van't Hoff et devra respecter les résultats des mesures calorimétriques.

La seconde partie de ce chapitre traite du comportement de la magnétite vis-à-vis de l'uranyle. Les expériences ont été réalisées sur une magnétite commerciale pour laquelle la caractérisation physico-chimique et acido-basique est rapportée dans la littérature. Un bref rappel des données recensées sera présenté et les résultats préliminaires de la sorption de l'uranyle sur la magnétite seront présentés.

III.1. SORPTION DE L'URANYLE SUR LA MONAZITE

III.1.1. ETUDE MACROSCOPIQUE DE LA SORPTION

Dans cette partie, les données macroscopiques de la sorption de l'uranyle sur la monazite sont présentées pour chacun des trois milieux étudiés. L'hypothèse de la préexistence en solution des espèces sorbées étant posée, les entités potentiellement sorbées ont été déterminées en confrontant les diagrammes de spéciation en solution et la position des sauts de sorption dans chaque électrolyte.

III.1.1.1. Spéciation en solution

L'étape de détermination de la répartition des espèces de l'ion sorbé (étude de la "solution aqueuse + ion sorbé"), ici l'uranyle, permet de déterminer les espèces prépondérantes en fonction des conditions expérimentales. Cette étape est indispensable lors de l'étude de la sorption d'un ion sur un substrat. En effet, on considère que l'espèce sorbée préexiste en solution, aussi la connaissance de la répartition des espèces en solution permet de connaître l'ensemble des espèces potentiellement sorbées dans une gamme de pH donnée. La répartition des espèces ne sera étudiée que pour des pH inférieurs à 5 unités. En effet, les données recensées dans la littérature indiquent que le saut de sorption de l'uranyle se situe généralement à des pH proches du pH de point de charge nulle ^[1-7]. Les sauts de sorption sont donc attendus à des pH acides (autour de 2,1 unités en milieu NaClO₄ et NaNO₃ et de 3,2 unités en milieu Na₂SO₄).

III.1.1.1.1. Corrections des données thermodynamiques

Les diagrammes de spéciation de l'uranyle dans chacun des trois milieux choisis pour réaliser cette étude ont été obtenus à l'aide du logiciel Medusa[®]. Les constantes d'équilibre utilisées sont calculées à partir de données issues de la littérature ^[8-14] pour lesquelles une correction de la température et de la force ionique a été effectuée. Les corrections des constantes d'équilibre en fonction de la température ont été effectuées en utilisant la loi de Van't Hoff. Les codes de calculs de spéciation utilisent en général les équations de Davies ou de Debye-Hückel, pour les corrections de force ionique. Or, ces équations ne sont valables que dans une gamme limitée de force ionique. En effet, en théorie les équations de Davies et Debye-Hückel ne sont pas applicables pour des forces ioniques supérieures à 0,25 M et

0,03 M respectivement. Cette étude ayant été réalisée à une force ionique de 1 M quel que soit le milieu, nous avons utilisé la Théorie d'Interaction Spécifique (TIS) qui est valable jusqu'à des forces ioniques élevées (4 M) pour effectuer les corrections de force ionique.

➤ Correction de la température

La gamme de température étudiée étant limitée, la loi de Van't Hoff peut être utilisée. Les constantes d'équilibre en fonction de la température ont donc été obtenues en utilisant l'expression intégrée de l'équation de Van't Hoff^[11] (Eq. 1).

$$\log_{10} \beta^0(T) = \log_{10} \beta^0(T_0) + \frac{\Delta_r H_m^0(T_0)}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{Eq. 1}$$

où : $\beta^0(T)$ est la constante d'équilibre à la température T et à force ionique nulle,
 $\beta^0(T_0)$ est la constante d'équilibre à la température T_0 (298,15 K) et à force ionique nulle,
 $\Delta_r H_m^0(T_0)$ est l'enthalpie molaire standard de la réaction considérée à la température T_0 ,
R est la constante des gaz parfaits.

➤ Correction de la force ionique

Pour chaque température, une correction de force ionique a été effectuée en appliquant la Théorie de l'Interaction Spécifique (TIS) dont la méthodologie détaillée est présentée en annexe III. Les milieux étudiés constituent des systèmes ternaires ($\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4-\text{NaClO}_4$ par exemple), les corrections de forces ioniques ont donc été effectuées en prenant en compte un mélange ternaire à 25°C, température pour laquelle tous les paramètres nécessaires à cette correction sont connus. Pour les températures plus élevées, où l'ensemble des paramètres nécessaires à la conversion de la force ionique molaire en molale n'est pas connu, la force ionique molale a été calculée en considérant un mélange binaire (Equation Eq. 2) après vérification à 25°C, que la différence de molalité en considérant un mélange ternaire et un mélange binaire était négligeable (inférieure à $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$) et n'engendrait pas de modifications significatives de la spéciation en solution. Cette approximation n'engendre pas de différence significative sur le calcul des constantes d'équilibre.

$$I_m = 1/2 \sum m_i z_i^2 \quad \text{Eq. 2}$$

où I_m représente la force ionique en molale et z_i est la charge des ions i présents en solution.

Cette méthodologie conduit aux équations suivantes :

$$\log K(I_m, T) = \log K^0(T) + \Delta z^2 D_{DH}(I_m) - (\Delta \varepsilon) \times m \quad \text{Eq. 3}$$

où

$$D_{DH} = \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + Ba \sqrt{I_m}} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\Delta z^2 = c \times z_C^2 + d \times z_D^2 - a \times z_A^2 - b \times z_B^2 \quad \text{Eq. 5}$$

$$\Delta \varepsilon = c x \varepsilon(C, M^+ \text{ ou } X^-) + d x \varepsilon(D, M^+ \text{ ou } X^-) - a x \varepsilon(A, M^+ \text{ ou } X^-) - b x \varepsilon(B, M^+ \text{ ou } X^-) \quad \text{Eq. 6}$$

$K(I_m, T)$ est la constante d'équilibre pour une force ionique molale I_m et à la température T ,

$K^0(T)$ est la constante d'équilibre à force ionique nulle et à la température T ,

D_{DH} est le coefficient de Debye-Hückel,

I_m représente la force ionique en molale,

A est la constante de Debye-Hückel,

Ba est un paramètre empirique incluant une constante de Debye Hückel (B) et la distance d'approche (a) selon la loi de Debye-Hückel ^[8].

z_i est la charge des ions i présents en solution,

MX représente le sel de fond qui impose la force ionique à la molalité m .

La correction des constantes d'équilibre étant réalisée à l'échelle molale, il est nécessaire de repasser à l'échelle molaire avant de tracer les diagrammes de spéciation. L'équation Eq. 7 ^[9] permet le passage d'une échelle à l'autre :

$$\log K(I_m, T) = \log K(I, T) + \Delta n \log \rho_{m/C} \quad \text{Eq. 7}$$

où : $K(I_m)$ est la constante d'équilibre à la température T , exprimée dans l'échelle molale,

I_m représente la force ionique en molalité,

$K(I)$ est la constante d'équilibre à la température T , exprimée dans l'échelle molaire,

I représente la force ionique en molarité,

Δn représente la somme des coefficients stœchiométriques des solutés,

$\rho_{m/C}$ est un facteur de conversion entre la molarité (C en mol.L^{-1}) et la molalité (m en mol.kg^{-1})

Les diagrammes de spéciation de l'uranyle dans chacun des milieux et aux différentes températures ont été tracés à l'aide des constantes d'équilibre corrigées de la force ionique par la Théorie d'Interaction Spécifique et de la température par la loi de Van't Hoff.

III.1.1.1.2. Teneur en carbonates dissous

Les expériences de sorption ont été réalisées sous air. Aussi, la présence de CO₂ dans l'atmosphère doit être prise en compte lors du calcul des diagrammes de spéciation. En effet, la présence de CO₂ dans le milieu peut induire, selon les conditions expérimentales, la formation d'espèces carbonatées de l'uranyle en solution. Les sauts de sorption de l'uranyle sur la monazite ne s'étendent pas à des pH supérieurs à 6 unités pour l'ensemble des milieux (NaClO₄, NaNO₃ et Na₂SO₄ à force ionique 1 M). Pour les pH les plus faibles, la formation d'espèces carbonatées peut être négligée. Mais lorsque le pH augmente, il est nécessaire de prendre en compte les constantes de formation des espèces carbonatées lors du calcul des diagrammes de spéciation.

Afin de déterminer la concentration maximale en carbonates dissous présente dans nos échantillons, cette concentration a été calculée dans chacun des électrolytes étudiés en considérant les constantes de réactions présentées dans le Tableau III-1. Ces constantes d'équilibre ont été préalablement corrigées de la température et de la force ionique pour chaque milieu en utilisant des données à force ionique nulle issues de la littérature [8,14].

Les expériences de sorption étant réalisées dans des tubes hermétiquement fermés, il n'y a pas de renouvellement de l'atmosphère, le seul volume disponible dans les tubes utilisés est d'environ 2 cm³. Aussi, une pression partielle en CO₂ de 3,16.10⁻⁴ atm est une condition pénalisante dans nos conditions expérimentales et permet de déterminer la concentration maximale en carbonates dissous dans nos échantillons.

La concentration en carbonates dissous n'excède pas 10⁻⁵ M dans la gamme de pH considérée pour l'ensemble des milieux. Aussi, lors du calcul des diagrammes de répartition de l'uranyle dans chacun des milieux, la concentration totale en carbonates dissous considérée sera de 10⁻⁵ M.

Tableau III-1 : Equilibres pris en compte pour le calcul de la concentration totale en carbonates dissous entre 25°C et 95°C en milieu NaClO₄, NaNO₃ et Na₂SO₄ à force ionique 1 M

Equilibres	25°C	50°C	80°C	95°C
	logK à force ionique 1M en milieu NaClO₄			
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	17,20	17,10	16,96	16,89
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	15,73	15,41	15,07	14,91
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$	9,65	9,42	9,17	9,05
logK à force ionique 1M en milieu NaNO₃				
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	17,04	16,94	16,80	16,73
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	15,57	15,25	14,91	14,74
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$	9,58	9,34	9,09	8,97
logK à force ionique 1M en milieu Na₂SO₄				
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	17,01	16,91	16,79	16,73
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	15,54	15,23	14,90	14,74
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$	9,56	9,33	9,08	8,97

III.1.1.1.3. Spéciation en milieu NaClO₄

Les valeurs référencées par Grenthe *et al.* ^[8], Eliet *et al.* ^[11], Pashalidis *et al.* ^[15] et Nguyen-Trung *et al.* ^[16] ont été utilisées pour déterminer les constantes corrigées de la température et de la force ionique présentées dans le Tableau III-2 pour chacune des quatre températures considérées. Les diagrammes de spéciation de l'uranyle dans le milieu NaClO₄ à 1 M sont présentés sur la Figure III-1 pour des pH inférieurs à 5 unités.

La préexistence en solution des espèces sorbées étant supposée, les diagrammes de spéciation permettent de répertorier les espèces présentes en solution et donc potentiellement sorbées à la surface de la monazite lors des expériences de sorption. L'identification de ces espèces est nécessaire à l'interprétation des données spectroscopiques présentées plus loin dans ce manuscrit. A 25°C, en milieu NaClO₄, l'uranyle sous sa forme libre UO₂²⁺ est l'espèce prédominante pour des pH inférieurs à 3,5 unités. Les espèces hydroxylées devenant prédominantes au delà de ce pH. Lorsque la température augmente, ces espèces apparaissent à des pH légèrement plus acides : dès pH environ 2,8; 2,6 et 2,5 à 50°C, 80°C et 95°C respectivement.

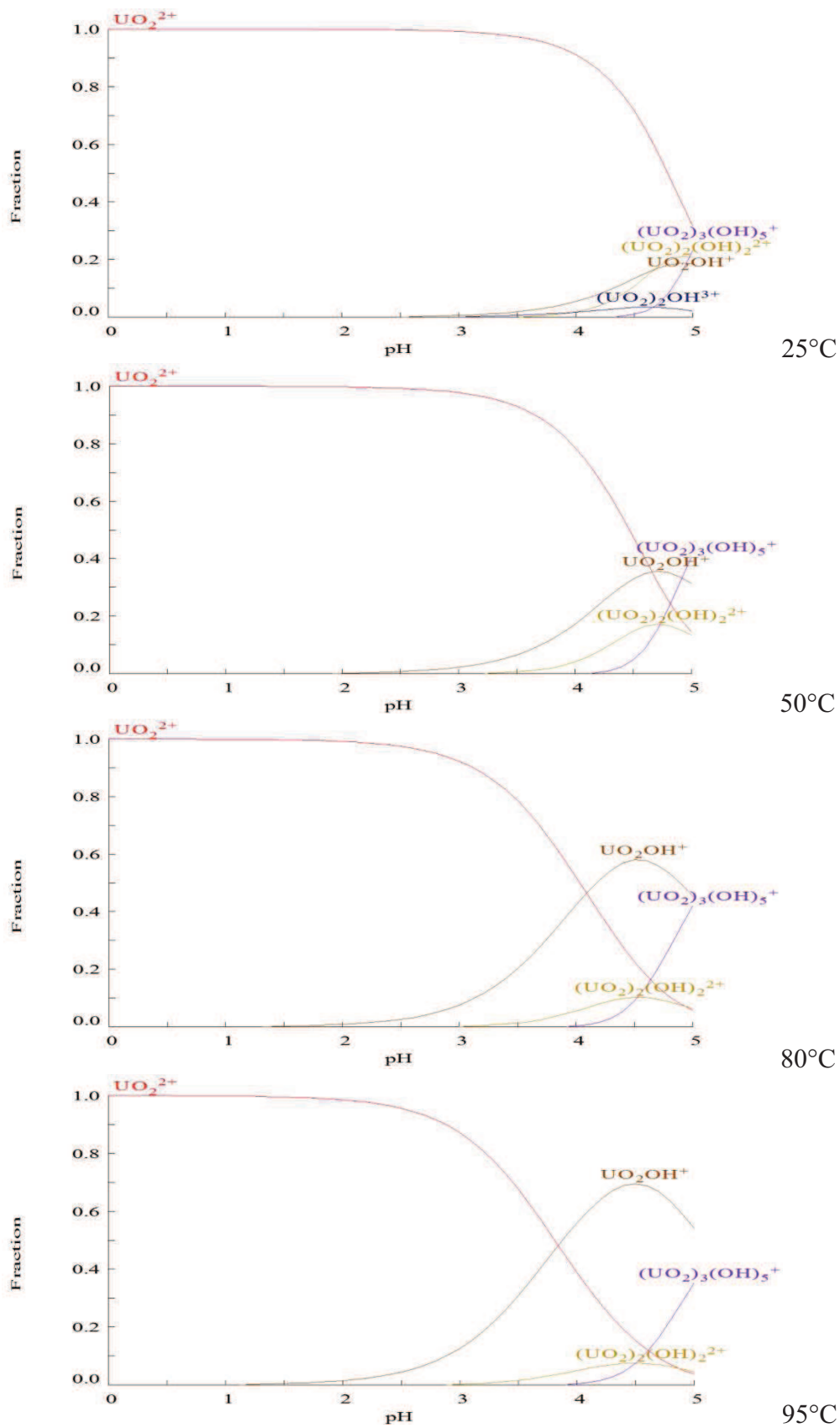


Figure III-1 : Diagrammes de spéciation de l'uranyle en milieu NaClO_4 à force ionique 1 M pour $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 10^{-4}$ M, avec $[\text{Carbonates dissous}] = 10^{-5}$ M, aux différentes températures.

Tableau III-2 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés à la formation des principales espèces de l'uranyle formées en milieu NaClO₄ à force ionique 1 M

Equilibres	logK à force ionique 1M en milieu NaClO ₄			
	25°C	50°C	80°C	95°C
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-5,23	-4,66	-4,09	-3,84
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$	-13,16	-12,29	-11,42	-11,04
$\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	-19,13	-17,68	-16,22	-15,57
$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	-32,21	/	/	/
$2 \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-1,99	/	/	/
$2 \text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+$	-5,98	-5,49	-5,00	-4,79
$3 \text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4 \text{H}^+$	-12,84	/	/	/
$3 \text{UO}_2^{2+} + 5 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5 \text{H}^+$	-16,61	-15,34	-14,09	-13,55
$3 \text{UO}_2^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7 \text{H}^+$	-31,39	-28,90	-26,38	-25,29
$4 \text{UO}_2^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7 \text{H}^+$	-23,22	/	/	/
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3) \text{aq}$	8,48	8,48	8,45	8,42
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	15,67	15,86	16,01	16,06
$\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21,91	21,38	20,84	20,61
$3 \text{UO}_2^{2+} + 6 \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	50,73	49,88	49,03	48,66
$2 \text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	-2,04	/	/	/
$3 \text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^+ + 3 \text{H}^+$	-0,42	/	/	/
$11 \text{UO}_2^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-} + 12 \text{H}^+$	30,65	/	/	/

III.1.1.1.4. Spéciation en milieu NaNO₃

Les données issues de la littérature^[8-16] ont permis de déterminer les constantes d'équilibre en milieu NaNO₃ à force ionique 1 M et à différentes températures, corrigées de la force ionique et de la température, présentées dans le Tableau III-3.

Sur la Figure III-2 sont représentés les diagrammes de répartition des espèces de l'uranyle en milieu NaNO₃ à 1 M à différentes températures. La présence d'ions NO₃⁻ modifie significativement la spéciation de l'uranyle en solution par rapport à NaClO₄. A 25°C, deux espèces prédominent pour les pH inférieurs à 4 : l'uranyle libre UO₂²⁺ et le complexe UO₂NO₃⁺. L'espèce majoritaire est l'uranyle aquo (82 %, environ constante sur la gamme de pH considérée). Les espèces hydroxylées n'apparaissent que pour des pH supérieurs à 4. Lorsque la température augmente, ces espèces sont présentes à pH légèrement plus acide : dès pH environ 3,8, 3,0 et 2,8 à 50°C, 80°C et 95°C respectivement. Par ailleurs, la proportion en UO₂²⁺ diminue légèrement avec l'augmentation de la température au profit de l'espèce UO₂NO₃⁺.

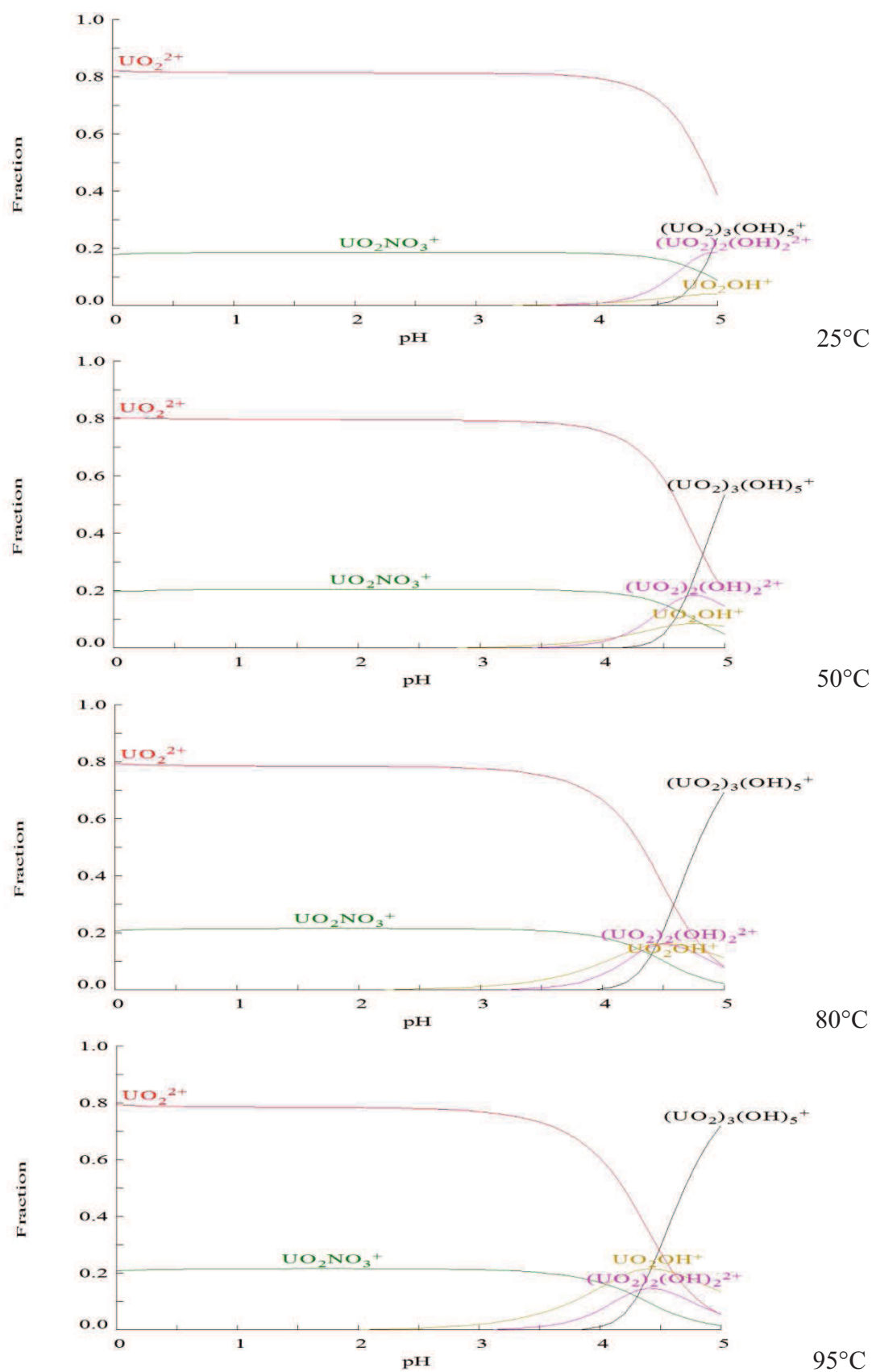


Figure III-2 : Diagrammes de spéciation de l'uranyle en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M pour $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 10^{-4}$ M, avec [Carbonates dissous] = 10^{-5} M, aux différentes températures.

Tableau III-3 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés à la formation des principales espèces de l'uranyle formées en milieu NaNO₃ à force ionique 1 M

Equilibres	logK à force ionique 1M en milieu NaNO ₃			
	25°C	50°C	80°C	95°C
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-5,98	-5,41	-4,85	-4,61
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$	-13,24	-12,36	-11,49	-11,11
$\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	-19,12	-17,67	-16,21	-15,57
$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	-32,12	/	/	/
$2 \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-2,28	/	/	/
$2 \text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+$	-6,20	-5,71	-5,22	-5,02
$3 \text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4 \text{H}^+$	-13,04	/	/	/
$3 \text{UO}_2^{2+} + 5 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5 \text{H}^+$	-16,86	-15,60	-14,35	-13,82
$3 \text{UO}_2^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7 \text{H}^+$	-31,55	-29,05	-26,54	-25,45
$4 \text{UO}_2^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7 \text{H}^+$	-23,50	/	/	/
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3) \text{aq}$	8,24	8,24	8,21	8,18
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	15,43	15,61	15,76	15,81
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21,65	21,12	20,58	20,35
$3\text{UO}_2^{2+} + 6\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	49,98	49,13	48,27	47,89
$2\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-2,28	/	/	/
$3\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^+ + 3\text{H}^+$	-1,12	/	/	/
$11\text{UO}_2^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-} + 12\text{H}^+$	28,17	/	/	/
$\text{UO}_2^{2+} + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{UO}_2\text{NO}_3^+$	-0,64	-0,59	-0,56	-0,56

III.1.1.1.5. Spéciation en milieu Na₂SO₄

Les diagrammes de spéciation ont été calculés à partir des constantes d'équilibre recencées dans la littérature^[8-16] corrigées de la température et de la force ionique. Les équilibres utilisés et les constantes associées sont présentés dans le Tableau III-4.

Les diagrammes de spéciation de l'uranyle en milieu Na₂SO₄ à force ionique 1 M sont présentés sur la Figure III-3. Sur la gamme de pH considérée (pH inférieur à 5), les espèces majoritaires sont l'uranyle libre UO_2^{2+} et les complexes $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ et $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ entre 25°C et 95°C. A 25°C, la proportion en UO_2^{2+} diminue dès pH = 0 et devient négligeable dès pH = 2,5, au contraire $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, quasiment absent à pH = 0 voit sa proportion augmenter pour atteindre environ 75 % à pH = 2,5. Au delà de ce pH et pour des pH inférieurs à 5, la quantité de cette espèce reste environ constante. L'espèce UO_2SO_4 voit, quant à elle sa proportion augmenter entre pH = 0 et pH = 1,2 puis diminuer pour atteindre environ 22 % à pH = 2,5. Au delà de ce pH et pour des pH inférieurs à 5, la proportion en UO_2SO_4 reste environ constante. Lorsque la température augmente, la proportion en UO_2^{2+} diminue à pH = 0 mais devient négligeable à des pH plus acides qu'à température ambiante. L'espèce $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ voit sa proportion augmenter plus rapidement pour atteindre un palier supérieur

et à des pH plus acides qu'à température ambiante. Enfin, l'espèce UO_2SO_4 est en proportion plus importante pour les pH très acides mais sa proportion diminue avec la température pour les pH supérieurs à environ 1,2.

Tableau III-4 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés à la formation des principales espèces de l'uranyle formées en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M

Equilibres	logK à force ionique 1M en milieu Na_2SO_4			
	25°C	50°C	80°C	95°C
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-5,48	-4,92	-4,36	-4,12
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$	-13,26	-12,39	-11,53	-11,16
$\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	-19,17	-17,74	-16,30	-15,67
$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	-32,18	/	/	/
$2 \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-2,20	/	/	/
$2 \text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+$	-6,01	-5,52	-5,04	-4,83
$3 \text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4 \text{H}^+$	-12,75	/	/	/
$3 \text{UO}_2^{2+} + 5 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5 \text{H}^+$	-16,71	-15,46	-14,23	-13,70
$3 \text{UO}_2^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7 \text{H}^+$	-31,67	-29,19	-26,71	-25,64
$4 \text{UO}_2^{2+} + 7 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7 \text{H}^+$	-23,41	/	/	/
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3) \text{ aq}$	8,18	8,18	8,16	8,13
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	15,42	15,62	15,78	15,84
$\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21,69	21,17	20,66	20,43
$3 \text{UO}_2^{2+} + 6 \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	50,21	49,40	48,60	48,25
$2 \text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	-2,33	/	/	/
$3 \text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^+ + 3 \text{H}^+$	-1,35	/	/	/
$11 \text{UO}_2^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-} + 12 \text{H}^+$	27,44	/	/	/
$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4 \text{ aq}$	1,64	1,84	2,01	2,07
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	2,63	3,05	3,44	3,60

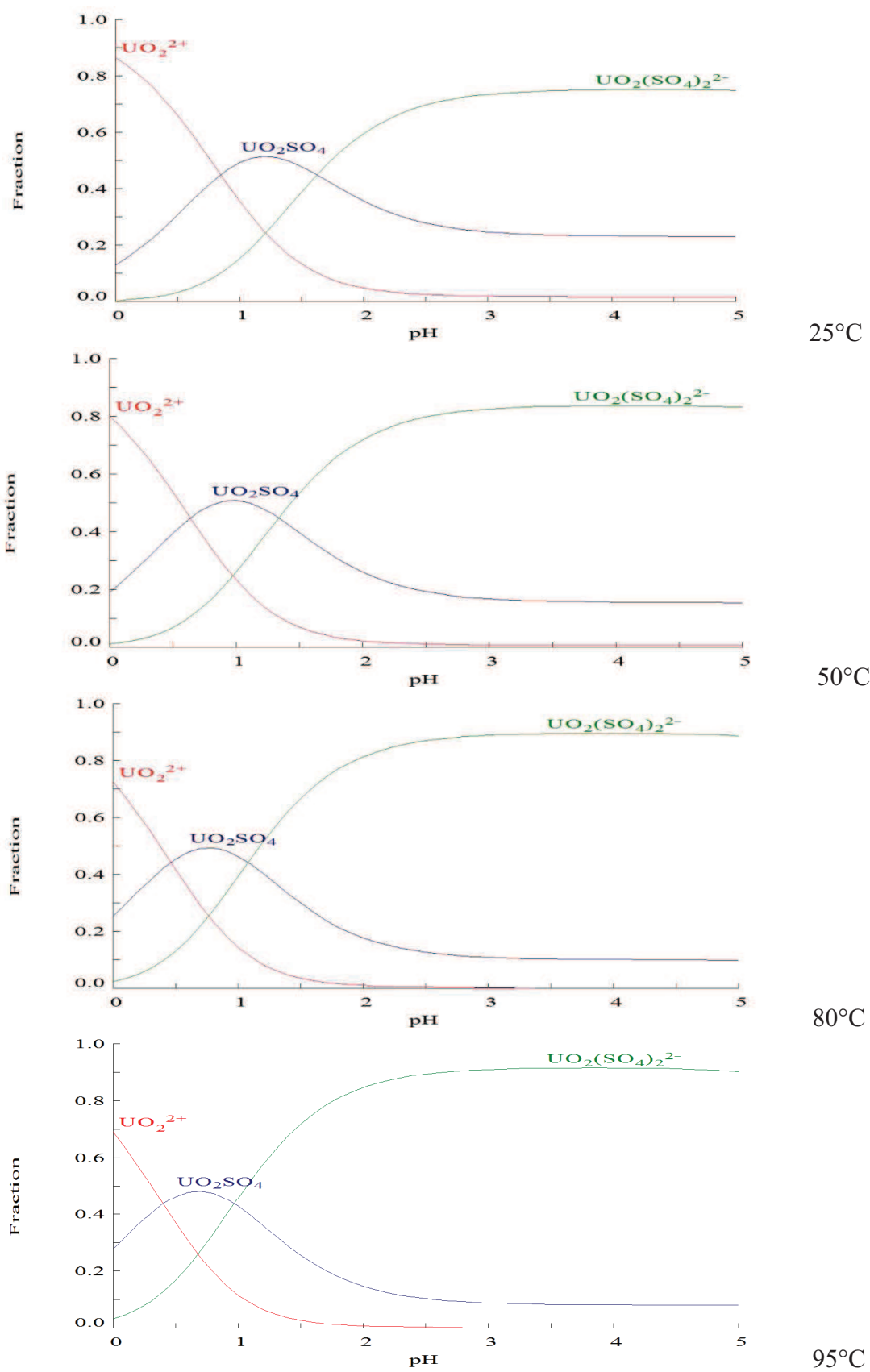


Figure III-3 : Diagrammes de spéciation de l'uranyle en milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M pour $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 10^{-4}$ M, avec [Carbonates dissous] = 10^{-5} M, aux différentes températures.

III.1.1.2.Acquisition des sauts de sorption

Cette partie est consacrée à l'acquisition des sauts de sorption de l'uranyle sur la monazite à différentes températures (25°C à 95°C) et dans chacun des trois milieux choisis pour réaliser cette étude, les électrolytes NaClO₄, NaNO₃ et Na₂SO₄, à force ionique 1 M. Dans un premier volet, les conditions expérimentales et le protocole mis en œuvre au cours des expériences de sorption seront détaillés. Puis dans un second volet, les résultats obtenus dans chacun des milieux seront présentés.

III.1.1.2.1. Conditions expérimentales et protocole

➤ Choix de la concentration initiale en uranyle

Afin d'éviter les interactions latérales de type colombien et les phénomènes de précipitation de surface lors des expériences de sorption, il est nécessaire de se situer en dessous de la saturation des sites de surface. Aussi, la concentration en uranyle initialement introduite doit répondre à cette contrainte. La modélisation des courbes de titrages potentiométriques a permis d'accéder à la densité de sites qui s'élève à 17 site.nm⁻². Par ailleurs, de précédentes études ont mis en évidence que la sorption du cation uranyle sur les composés phosphatés tels que ZrP₂O₇ [3,17] et LaPO₄ [1] en particulier est de nature **bidentate**. Une concentration de 10⁻⁴ M est adaptée aux analyses spectroscopiques et aux mesures calorimétriques que nous souhaitons mener. En effet, cette concentration est un bon compromis entre une concentration suffisamment élevée permettant d'obtenir un signal de fluorescence suffisamment intense lors des analyses structurales par Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle, un signal thermique significatif lors des expériences de microcalorimétrie de mélange et une concentration suffisamment faible permettant d'éviter les interactions de type colombien, les phénomènes de précipitations de surface et la formation d'espèces polymères à plus haut pH. De plus, une concentration de 10⁻⁴ M en uranyle pour une masse de 200 mg de monazite en suspension dans 10 mL de solution d'électrolyte (condition choisie dans cette étude) permet d'avoir un rapport entre le nombre de cations initialement présents en solution et le nombre de sites de surface disponibles pour la sorption d'un complexe bidentate de 0,6 et ainsi de se trouver en dessous de la saturation.

➤ Préparation des solutions mères

Des solutions d'électrolyte à force ionique 1 M ont été préparées à partir de perchlorate de sodium monohydraté $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Prolabo[®]), de nitrate de sodium NaNO_3 (Prolabo[®]), ou de sulfate de sodium décahydraté $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo[®]). Une quantité appropriée de nitrate d'uranyle hexahydraté $\text{UO}_2\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck[®]) a été dissoute dans chacune des solutions d'électrolytes de manière à obtenir une concentration de 10^{-2} M en uranyle. Afin de s'affranchir de tout phénomène d'hydrolyse, le pH des solutions mères a été fixé à 2 unités à l'aide d'acide perchlorique, nitrique ou sulfurique respectivement.

➤ Réalisation des expériences de sorption

L'ensemble des expériences de sorption a été réalisé en deux étapes. La première étape a consisté en la mise en contact de 200 mg de monazite avec 10 mL d'une solution ($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) contenant l'électrolyte support à une concentration telle que la force ionique s'élève à 1 M. Le pH étant ajusté à l'aide de solutions de soude ou d'acide perchlorique, nitrique ou sulfurique selon que l'expérience est réalisée en milieu NaClO_4 , NaNO_3 ou Na_2SO_4 respectivement. Puis la suspension a été soumise à une agitation à 45 tours par minutes durant 24 heures. Une étude cinétique préalable ayant permis de déterminer que cette durée suffit à l'atteinte de l'équilibre dans chacun des milieux et sur toute la gamme de température étudiée (25°C à 95°C). Cette première étape est l'étape dite d'"hydratation". Dans une seconde étape dite de "sorption", 100 μL d'une solution mère d'uranyle à 10^{-2} M et pH = 2 unités ont été ajoutés à la suspension. La suspension a alors été mise à nouveau sous agitation à 45 tours par minutes durant 24 heures. Une étude cinétique préalable ayant une fois encore permis de déterminer que cette durée suffit à l'atteinte de l'équilibre dans chacun des milieux et sur toute la gamme de température étudiée (25°C à 95°C).

➤ Acquisition des sauts de sorption

Une fois les étapes d'hydratation et de sorption réalisées, le pH a été mesuré à la température à laquelle l'expérience a été réalisée, à l'aide d'une électrode combinée à électrolyte solide et double jonction téflon (Fisher Bioblock[®]).

La quantité d'uranyle sorbé est ensuite calculée par différence entre concentration initialement introduite et concentration restante dans le surnageant déterminée par scintillation

liquide α , à l'aide d'un système de comptage PACKARD 2700 Tri-Carb[®]. Cette analyse nécessite d'extraire préalablement l'uranyle. Le protocole d'extraction est décrit dans la littérature par N. Dacheux et J. Aupiais^[18].

A 25°C, les suspensions sont centrifugées à 3000 tours par minutes pendant 30 minutes puis, 5 mL de surnageant sont prélevés et introduits dans un tube en verre borosilicaté. Le surnageant est alors acidifié à un pH proche de 1 par ajout d'1 mL d'une solution d'acide nitrique, puis 1,5 mL de cocktail extractant-scintillant Alphaex de marque Etrac[®] est ajouté dans le tube. Après agitation à 45 tours par minutes pendant 10 minutes et centrifugation à 2000 tours par minute pendant 15 minutes, 1 mL de la phase organique est prélevé et introduit dans un tube adapté à l'analyse par scintillation liquide. 3 mL de toluène sont également introduits dans ce même tube, ce volume permettant d'optimiser la géométrie de comptage^[19].

A 50°C, 80°C et 95°C, après décantation effectuée en température, 6 mL de surnageant sont prélevés et introduits dans un tube. Ce volume est ensuite centrifugé à 3000 tours par minutes pendant 30 minutes. Le protocole analytique suivi est le même que celui à 25°C.

Les taux de sorption sont ensuite calculés à partir des concentrations en uranyle (sous toutes ses formes) en solution selon l'équation Eq. 8 :

$$\text{Taux de sorption (\%)} = 100 \times \frac{C_{U_{\text{initiale}}} - C_{U_{\text{finale}}}}{C_{U_{\text{initiale}}}} \quad \text{Eq. 8}$$

où : $C_{U_{\text{initiale}}}$ représente la concentration en uranyle initialement introduite et $C_{U_{\text{finale}}}$ représente la concentration en uranyle à la fin de l'expérience.

Les incertitudes absolues liées à la détermination des taux de sorption sont évaluées à 5 % environ, avec une plus grande imprécision en début et en fin de saut. Les incertitudes associées aux mesures de pH sont estimées à 0,2 unité à 25°C et à 0,3 unité de 50°C à 95°C et celles liées à la mesure de la température sont estimées à environ 1°C. Pour plus de clarté lors de la lecture des figures des sauts de sorption, les incertitudes ne seront pas représentées.

III.1.1.2.2. Sorption en milieu NaClO₄

Des expériences de sorption de l'ion uranyle ont été réalisées en milieu NaClO₄ à 1 M. L'électrolyte NaClO₄ a été choisi en raison de l'indifférence des ions qui le constituent vis-à-vis de la sorption sur la monazite et de ses propriétés non complexantes.

La Figure III-4 présente les sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO₄ en milieu NaClO₄ à 1 M obtenus aux différentes températures pour un rapport masse sur volume m/V de 20 g.L⁻¹ (200 mg de poudre pour 10 mL de solution), la concentration en uranyle initialement introduite s'élevant à 10⁻⁴ M.

Le saut de sorption s'étend d'environ pH = 0 à pH = 2,5 sur toute la gamme de température considérée. L'influence de la température sur la sorption de l'uranyle sur la monazite en milieu NaClO₄ est faible, en effet, la position et l'étendue (entre pH = 0 et pH = 2,5 unités) du saut de sorption ne sont pas modifiées lorsque la température augmente laissant présumer un caractère globalement athermique. Cette hypothèse n'excluant pas l'existence de plusieurs effets thermiques dont la somme serait nulle. Des expériences de mesures de chaleurs par microcalorimétrie permettront d'étudier le comportement thermodynamique du phénomène de sorption de l'uranyle sur la monazite en milieu NaClO₄. Malgré une faible influence de la température, on observe un léger redressement du saut de sorption avec l'augmentation de la température. Cependant, cette légère modification de l'allure des sauts de sorption avec la température se situe dans les limites des incertitudes expérimentales. Ce phénomène a d'ores et déjà été observé par N. Finck ^[20] lors de l'étude de l'influence de la température entre 25°C et 90°C sur la sorption de l'uranyle sur le diphosphate de zirconium ZrP₂O₇ en milieu NaClO₄ à 0,5 M.

Dans la gamme de pH où se situe le saut de sorption, c'est-à-dire aux pH inférieurs à 2,5, l'espèce présente en solution et donc potentiellement sorbée en milieu NaClO₄ est UO₂²⁺ et ce jusqu'à 95°C (Figure III-1).

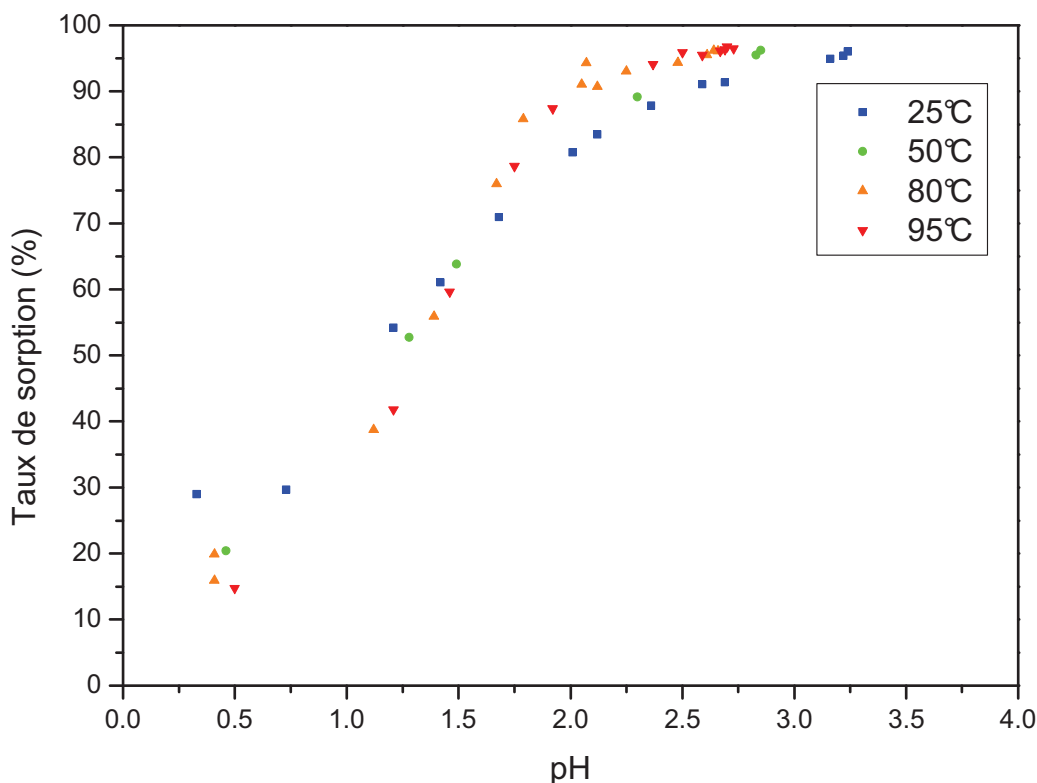


Figure III-4 : Sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu NaClO_4 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées.

III.1.1.2.3. Sorption en milieu NaNO_3

Des expériences de sorption de l'uranyle sur la monazite ont également été menées en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M. Les sauts de sorption obtenus dans ce milieu à 25°C, 50°C, 80°C et 95°C sont présentés sur la Figure III-5.

A 25°C, le saut de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu NaNO_3 à 1 M s'étend d'environ $\text{pH} = 0$ à $\text{pH} = 2,5$ unités. Lorsque la température augmente, le saut de sorption se décale significativement et se situe toujours entre $\text{pH} \approx 0,5$ et $\text{pH} = 2,5$ unités. L'évolution du saut de sorption pourrait être expliquée par l'intervention de phénomènes exothermiques ou par une modification des entités de surface formées à plus haute température.

D'après les diagrammes de répartition des espèces (Figure III-2) et compte tenu de la position des sauts de sorption obtenus en milieu NaNO_3 , les espèces potentiellement sorbées sur la monazite dans ce milieu sont UO_2^{2+} et UO_2NO_3^+ .

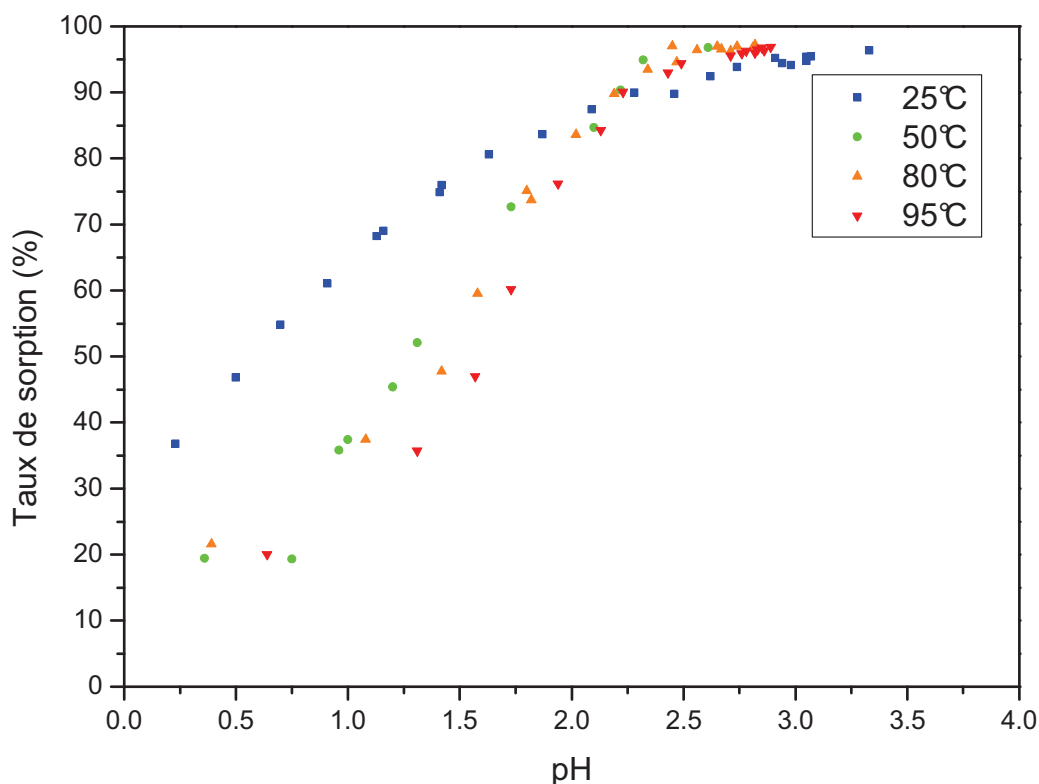


Figure III-5 : Sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées.

III.1.1.2.4. Sorption en milieu Na_2SO_4

Le troisième milieu étudié dans ce travail est le milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M. Cet électrolyte a été choisi pour les propriétés complexantes des ions sulfates. Les sauts de sorption obtenus entre 25°C et 95°C en milieu Na_2SO_4 sont présentés sur la Figure III-6.

Les sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu Na_2SO_4 s'étendent d'environ $\text{pH} = 2,5$ à $\text{pH} = 5,0$ unités. Le déplacement de la position du saut de sorption vers des pH plus élevés par rapport au milieu NaClO_4 est à mettre en parallèle avec la modification de l'état de surface de la monazite observée lors des expériences de titrages en masse. Par ailleurs, le pH de point de charge nulle de la monazite en milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M s'élève à 3,2 unités, le saut de sorption se situe donc majoritairement au dessus du pH de point de charge nulle contrairement à ce qui a été observé en milieu NaClO_4 . Lorsque la température augmente, le saut de sorption se décale vers les plus hauts pH, cette modification de la position du saut de sorption peut avoir plusieurs origines : la température défavorise la réaction en déplaçant l'équilibre de sorption et/ou les entités présentes à la surface du matériau

sont différentes. Des analyses structurales et calorimétriques devraient permettre de conclure sur l'origine de l'influence de la température.

Au regard de la position des sauts de sorption et compte tenu des diagrammes de spéciation de l'uranyle en solution (Figure III-3) nous pouvons conclure que les espèces potentiellement sorbées à la surface de la monazite entre 25°C et 95°C, en milieu Na_2SO_4 , sont $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ et $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

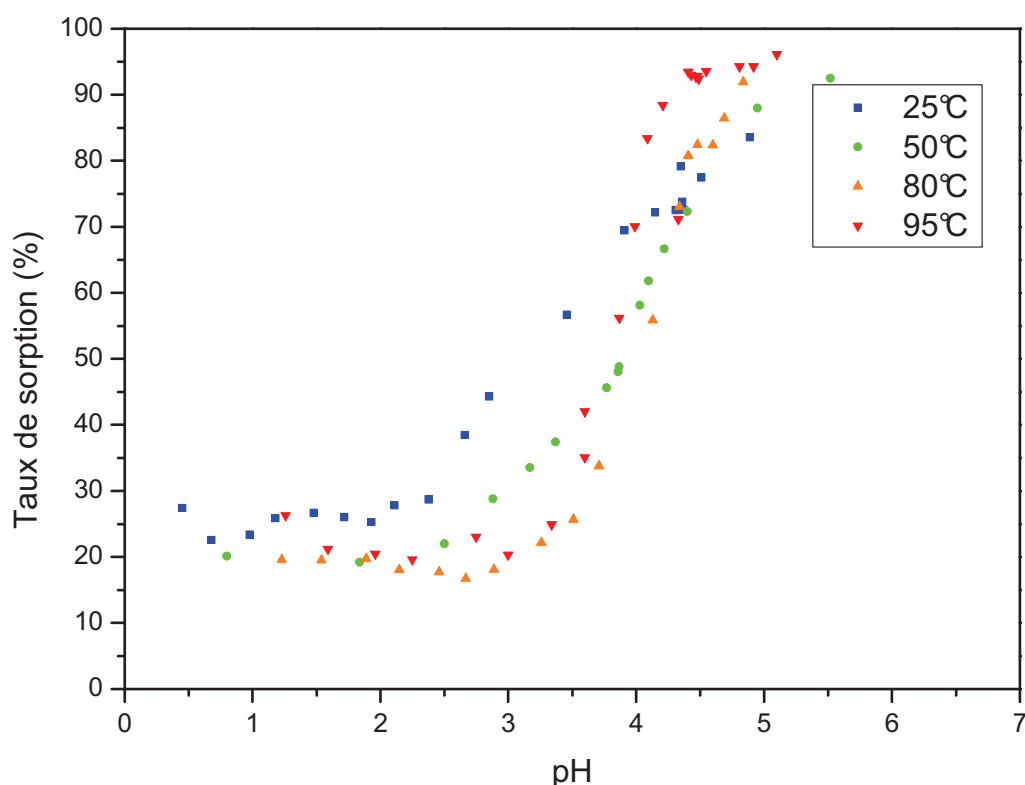


Figure III-6 : Sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées.

III.1.2. ETUDE MICROSCOPIQUE : ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

Afin de compléter l'étude macroscopique de la sorption et de dénombrer et identifier les espèces sorbées, une étude microscopique a été menée. En effet, des analyses des suspensions "solide + solution aqueuse contenant l'uranyle" ont été réalisées par Spectrofluorimétrie Laser à Résolution temporelle (SLRT). Cette méthode fondée sur la fluorescence de l'uranyle et sur les variations des propriétés de fluorescences en fonction de l'environnement chimique proche de l'ion sondé, permet d'avoir accès au nombre d'espèces

présentes dans l'échantillon. Dans cette partie, un bref rappel des propriétés de fluorescence de l'uranyle sera présenté, puis le dispositif expérimental utilisé pour enregistrer les spectres d'émission et le protocole de préparation des échantillons seront décrits, enfin les résultats de cette étude microscopique seront présentés et explicités au regard des résultats de l'étude macroscopique.

III.1.2.1. Expériences de spectrofluorimétrie laser

➤ Propriétés de fluorescence de l'uranyle

Suite à l'absorption d'un photon, une molécule passe de l'état fondamental à un état excité. Son retour vers l'état fondamental est appelé fluorescence lorsque la transition s'accompagne de l'émission d'un photon et a lieu entre des états de même multiplicité (niveaux énergétiques de même spin).

L'ion sondé au cours des expériences de SLRT est l'uranium (VI). Après avoir été soumis à une excitation laser, l'uranyle se désexcite de manière radiative en émettant, dans le domaine de longueur d'onde du visible, entre 470 et 580 nm, une fluorescence verte. La position de ces bandes de fluorescences peut être modifiée en fonction de l'environnement chimique de l'uranyle^[21]. Par ailleurs, le temps de désexcitation d'un niveau électronique est caractéristique de l'environnement chimique de l'espèce sondée. Ainsi, la position des bandes de fluorescences et le(s) temps de vie associé(s) à la désexcitation de l'uranyle renseignent sur l' (ou les) entité(s) (espèce sorbée + type de site de surface) présente(s) à la surface de la monazite. L'évolution des facteurs pré-exponentiels peut également apporter des informations sur les proportions de chacune des entités formées et l'évolution de ces proportions en fonction du pH et de la température, cependant les hypothèses issues de ces données doivent être traitées avec prudence puisqu'elles présument que les rendements de désexcitation radiative de chacune des entités sont les mêmes.

➤ Dispositif expérimental

Les expériences de spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle ont été réalisées à l'aide d'un laser Nd-YAG de marque Continuum[®], constituant la source laser et d'un OPO (Optical Parametric Oscillator) de marque Continuum[®] permettant de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. La longueur d'onde d'excitation choisie dans ce travail est de 430 nm. Les

spectres d'émission sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Spectra-Pro-300 (Acton Research Corporation[®]) assurant la détection. Le spectromètre est équipé d'un monochromateur (réseau de 600 traits/nm) couplé à une caméra CCD (Princeton Instruments[®]).

Le logiciel Winspec (Princeton Instruments[®]) a été utilisé pour enregistrer les spectres, la résolution spectrale est évaluée à environ 2 nm. Le logiciel IgorPro[®] a été utilisé pour effectuer le traitement mathématique des déclins de fluorescence en utilisant une fonction multi-exponentielle permettant de déconvoluer les spectres de déclins de fluorescence. La précision sur les temps de vie est estimée à 10%.

Par ailleurs, un four (présenté sur la Figure III-7) placé sur le trajet optique permet d'effectuer les mesures aux différentes températures. L'incertitude sur la température est évaluée à environ 1 degré Celsius.

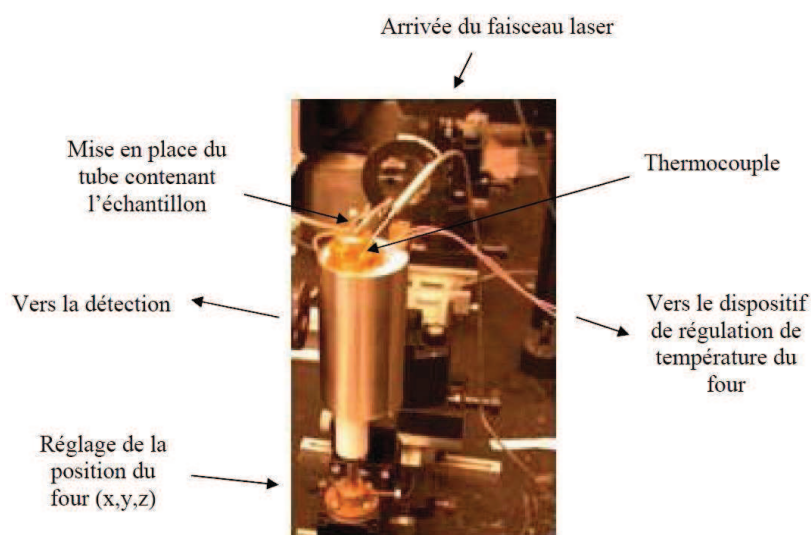


Figure III-7 : Dispositif expérimental (four) se trouvant sur le trajet optique du faisceau laser et permettant de réaliser les expériences de spectrofluorimétrie laser en température ^[20].

➤ Préparation des échantillons

Des échantillons ont été choisis afin de déterminer les entités présentes à la surface de LaPO_4 en fonction du pH dans chacun des trois milieux étudiés et à différentes températures.

Les échantillons ont été analysés *in situ*. Des suspensions correspondant aux conditions de sorption ont été introduites dans des tubes en quartz scellés et placés dans le four (Figure III-7) afin de réaliser les expériences aux températures correspondant aux conditions d'acquisition des sauts de sorption.

Préalablement à l'analyse des suspensions contenant l'uranyle sorbé dans diverses conditions (milieu, pH, température), un spectre des matrices a été réalisé dans la région d'étude (450 à 600 nm). La fluorescence est négligeable pour les conditions expérimentales étudiées.

III.1.2.2. Influence du pH, de la température et du milieu

➤ Milieu NaClO₄

Plusieurs échantillons sorbés correspondant à différents pH repartis sur le saut de sorption de l'uranyle en milieu NaClO₄ à force ionique 1 M ont été analysés par spectrofluorimétrie laser à différentes températures. Les conditions expérimentales correspondant aux expériences d'acquisition des sauts de sorption ont été respectées (mêmes rapports masse sur volume, taux de recouvrement et temps de contact).

A 25°C, la position des bandes n'évolue pas significativement (variation inférieure à la résolution spectrale) en fonction du pH et ce quel que soit le délai (retard après l'excitation laser). Par ailleurs, aucune modification de la position n'a été observée en fonction de la température. Ces résultats mettent en évidence la présence de la (ou des) même(s) entité(s) à la surface de LaPO₄ tout au long du saut de sorption (de pH = 0 à pH = 2,5) en milieu NaClO₄ et ce sur la gamme de température étudiée.

Les spectres d'émission de l'uranyle présentent quatre bandes bien résolues situées à environ **494 nm, 516 nm, 539 nm et 564 nm**. Une bande moins bien résolue (léger épaulement) semble également être présente à environ **480 nm**. A titre d'exemple, la Figure III-8 présente le spectre d'émission de l'uranyle sorbé sur LaPO₄ en milieu NaClO₄ à 25°C et pour trois valeurs de pH.

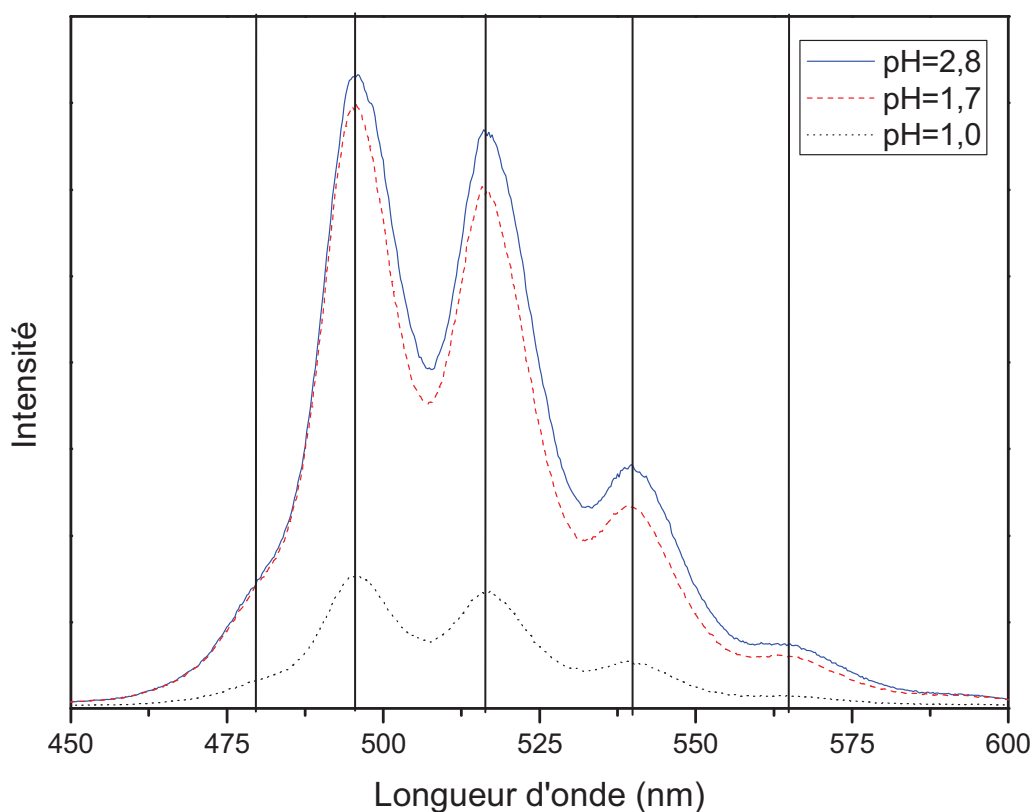


Figure III-8 : Spectres d'émission de l'uranyle sorbé sur LaPO_4 en milieu NaClO_4 à 1 M à différents pH à 25°C.

Ordoñez-Regil *et al.*^[1] ont réalisés une étude spectroscopique de la sorption de l'uranyle sur la monazite en milieu NaClO_4 à 0,5 M. Ils ont observé quatre bandes de fluorescence situées à 498 nm, 518 nm, 542 nm et 567 nm pour les taux de recouvrement les plus faibles et à 500 nm, 521 nm, 544 nm et 569 nm pour les taux de recouvrement les plus élevés. La concentration en électrolyte fixée dans les travaux rapportés par ces auteurs n'est pas la même que celle choisie dans la présente étude (0,5 M pour Ordoñez-Regil *et al.* contre 1 M pour notre étude) et les analyses ont été réalisées *in situ* dans la présente étude contrairement à celles effectuées par Ordoñez-Regil *et al.*. La modification des conditions expérimentales pourrait expliquer la légère variation de la position des bandes observées entre la présente étude et celle menée par ces auteurs.

Les résultats de l'analyse des déclins de fluorescence de l'uranyle sorbé sur la monazite en milieu NaClO_4 , dans les différentes conditions opératoires (pH et températures) sont résumés dans le Tableau III-5. La déconvolution des déclins de fluorescence peut être réalisée à l'aide d'une double exponentielle, donnant accès à **deux temps de vie** sur les gammes de

température et de pH considérées. Deux entités sont donc présentes à la surface de la monazite en milieu NaClO_4 sur toute la gamme de température.

Tableau III-5 : Temps de vie ($\pm 10\%$) de l'uranyle pour les échantillons sorbés sur LaPO_4 en milieu NaClO_4 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées

Température (°C)	pH	Premier temps de vie (en μs)	Deuxième temps de vie (en μs)
25	de 0 à 2,5	20	130
80	de 0 à 2,5	15	80
95	de 0 à 2,5	5	30

A 25°C, les temps de vie s'élèvent à 20 μs et 130 μs , quand la température augmente, les temps de vie diminuent passant à 15 μs et 80 μs à 80°C et à 5 μs et 30 μs à 95°C. La diminution des temps de vie avec l'augmentation de la température peut avoir deux origines :

- Origine chimique :

Une modification des équilibres de sorption mis en jeu peut induire une variation des temps de vie (les entités présentes à la surface diffèrent d'une température à l'autre).

- Origine physique :

Une augmentation de la température entraîne une augmentation des phénomènes non radiatifs et une diminution des phénomènes radiatifs et donc de la fluorescence (extinction).

Des tests ont donc été effectués afin de déterminer l'origine de la diminution des temps de vie avec l'augmentation de la température. Des échantillons préparés et analysés à 25°C ont été chauffés à 80°C et 95°C et analysés à chacune des températures, les temps de vie obtenus pour les échantillons préparés et analysés à 80°C et 95°C et ceux préparés à 25°C et analysés à 80°C et 95°C sont identiques (15 μs et 80 μs à 80°C et 5 μs et 30 μs à 95°C). Puis, ces mêmes échantillons ont été refroidis et analysés à nouveau à 25°C, les temps de vie obtenus sont identiques à ceux obtenus pour des échantillons préparés et analysés à 25°C (20 μs et 130 μs). Enfin, des échantillons préparés à 95°C ont été refroidis à 25°C et analysés, les temps de vie obtenus sont les mêmes que ceux obtenus pour les échantillons préparés et analysés à

25°C. Ces résultats indiquent une origine physique de la variation des temps de vie avec la température et non une modification des entités présentes à la surface.

Ce phénomène a d'ores et déjà été observé dans la littérature. N. Finck a étudié la sorption de l'uranyle sur ZrP_2O_7 et a mis en évidence une diminution significative du temps de vie associé à l'entité "uranyle aquo + site $\equiv\text{PO}$ " quand la température était plus élevée : le temps de vie passant de 85 μs à 25°C à 5 μs à 90°C. En revanche, ce même auteur a montré que le temps de vie associé à l'entité "uranyle aquo + site $\equiv\text{ZrO}$ " n'était pas affecté par une augmentation de la température et restait constant et égale à 18 μs entre 25°C et 90°C. Cette différence de comportement des différentes entités (uranyle aquo sorbé sur les sites $\equiv\text{PO}$ ou $\equiv\text{ZrO}$ de ZrP_2O_7) en fonction de la température étant attribuée à la nature de l'environnement chimique de l'ion sorbé et sondé. Ce phénomène explique que la diminution du temps de vie court (20 μs , 15 μs et 5 μs à 25°C, 80°C et 95°C respectivement) ne soit pas proportionnelle à la diminution du temps de vie long (130 μs , 80 μs et 30 μs à 25°C, 80°C et 95°C respectivement) observé sur les échantillons de monazite sorbés en milieu NaClO_4 . Le même type de conclusion avait été avancée par Nagaishi *et al.* ^[22] lors d'une étude de UO_2^{2+} en solution : la désexcitation de l'ion uranyle aquo étant non seulement due aux molécules d'eau présentes en première sphère d'hydratation mais également à celles présentes en solution à des distances plus importantes, provoquant une augmentation des processus de désexcitation non radiatifs du cation. D'autres auteurs ont mis en évidence une variation des temps de vie d'espèces de l'uranyle en solution avec la température : Eliet *et al.* ^[11] ont observé ce phénomène pour différentes espèces de l'uranyle en solution, UO_2OH^+ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (aq) pour lesquelles les temps de vie diminuaient avec la température, passant de 40,5 μs et 12,7 μs respectivement à 25°C à 11,2 μs et 2,5 μs respectivement à 60°C. Kirishima *et al.* ^[23,24] ont mis en évidence cette même tendance pour l'ion aquo en milieu perchlorique dont le temps de vie diminuait passant de 2,3 μs à 0,2 μs entre la température ambiante et 60°C. Wang *et al.* ^[25] ont, quant à eux, observé une forte augmentation du temps de vie des espèces de l'uranyle avec une diminution de la température. Le temps de vie de l'uranyle aquo passant de 1,8 μs à 270 μs entre la température ambiante et 6 K. Ces résultats mettent en évidence l'influence de la température sur les temps de vie et l'importance de maîtriser la température lors de l'enregistrement des spectres.

Les diagrammes de spéciation de l'uranyle obtenus en milieu NaClO_4 au regard de la position des sauts de sorption nous ont permis d'avancer que seul l'uranyle aquo était potentiellement sorbé à la surface de la monazite dans ce milieu. L'étude spectroscopique

indique la présence de deux entités (deux temps de vie) et ce sur toute la gamme de pH correspondant au saut de sorption (de 0 à 2,5 unités) sur l'intervalle de température étudié (25°C à 95°C). Au regard des résultats issus des études macroscopiques et microscopiques de la sorption de l'uranyle en milieu NaClO_4 , nous pouvons conclure que la sorption de l'uranyle aquo se fait sur les deux sites de la monazite comme cela a déjà été observé dans la littérature par Ordoñez-Regil *et al.* ^[1]. Bien que ces auteurs aient réalisé des expériences de sorption sur La_2O_3 afin d'identifier la nature des sites de surface ($\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{LaOH}$), de nouvelles expériences de sorption de l'uranyle sur La_2O_3 ont été réalisées à 25°C dans des conditions opératoires similaires aux expériences de sorption réalisées sur LaPO_4 . En effet, les monazites synthétiques utilisées dans la présente étude et dans le travail rapporté par Ordoñez-Regil *et al.* présentent un comportement acido-basique différent comme cela a été mis en évidence lors de la détermination du pH de point de charge nulle, aussi, il a été décidé de réaliser de nouvelles expériences afin de vérifier si les temps de vie court et long sont attribués à la sorption de l'uranyle sur les sites $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{LaOH}$ respectivement comme cela est rapporté dans la littérature ^[1]. Les expériences de déclin de fluorescence ont mis en évidence la présence d'une seule entité (un seul temps de vie) à la surface de La_2O_3 en milieu NaClO_4 . Le temps de vie obtenu s'élève à 20 μs . Le composé La_2O_3 ne présentant que des sites de surface de type $\equiv\text{LaOH}$, par analogie, le temps de vie court obtenu pour les échantillons de monazite sorbé peut être attribué au site $\equiv\text{LaOH}$. Le temps de vie long est donc attribué au site $\equiv\text{POH}$. Un temps de vie plus long pour le site $\equiv\text{POH}$ est en accord avec le fait que les phosphates exaltent la fluorescence. Le temps de vie long avait également été attribué au site $\equiv\text{POH}$ au cours d'une étude de sorption sur un composé phosphaté présentant plusieurs types de sites : N. Finck attribuant le temps de vie court (18 μs à 25°C), obtenus lors de l'étude de la sorption de l'uranyle sur ZrP_2O_7 , à l'entité "uranyle aquo + site $\equiv\text{ZrO}$ " et le temps de vie long (85 μs à 25°C) à l'entité "uranyle aquo + site $\equiv\text{PO}$ ". En revanche, Ordoñez-Regil *et al.* ^[1] ont attribué le temps de vie court (75 μs), obtenu par analyse d'échantillons de monazite sorbés d'uranyle en milieu NaClO_4 , à la sorption de l'uranyle aquo sur le site $\equiv\text{POH}$. Par ailleurs, dans leur étude de la sorption de l'uranyle sur la monazite, Ordoñez-Regil *et al.* ^[1] indiquaient que $\equiv\text{LaOH}$ était un site "faible" qui ne devenait actif vis-à-vis de la sorption que pour de fortes concentrations initiales en uranium.

La poudre de monazite utilisée au cours de ce travail semble ne pas adopter le même comportement que celle synthétisée par Ordoñez-Regil *et al.*, avec d'une part les temps de vie court et long attribués à la sorption de UO_2^{2+} sur les sites $\equiv\text{LaOH}$ et $\equiv\text{POH}$ respectivement

dans le cadre de notre étude (inverse de ce qui a été conclu dans la littérature par Ordoñez-Regil *et al.*) et avec d'autre part un site $\equiv\text{LaOH}$ qui n'est pas "faible" dans les conditions expérimentales fixées dans la présente étude. Ces différences de réactivité pourraient être expliquées par la synthèse et les traitements thermiques des composés synthétiques, par l'étape de broyage du matériau ou encore par les conditions expérimentales. D'autres études sur des composés phosphatés ont montré que les composés synthétiques peuvent adopter un comportement différent : des études réalisées sur des diphosphates de zirconium indiquent que le complexe de surface est généralement du type ${}^{\text{''''}}\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{POH}$, Drot *et al.* ^[26] ne rapportant qu'un seul temps de vie (70 μs) attribué à la sorption de l'uranyle sur le site $\equiv\text{POH}$ du disphosphate de zirconium, alors que, N. Finck ^[20] rapporte deux temps de vie pour des échantillons d'uranyle sorbé sur ZrP_2O_7 : 20 μs et 130 μs attribués respectivement à la sorption de l'uranyle sur les sites $\equiv\text{ZrOH}$ et $\equiv\text{POH}$.

Par ailleurs, les facteurs pré-exponentiels associés aux temps de vie semblent indiquer que pour un pH donné, l'entité ${}^{\text{''''}}\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{POH}$ (**temps de vie long**) est défavorisée par une augmentation de la température (environ 60 %, 44 % et 29 % à 25°C, 80°C et 95°C respectivement pour $\text{pH} \approx 2,5$) au profit de l'entité ${}^{\text{''''}}\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{LaOH}$ (**temps de vie court**, environ 40 %, 56 % et 71 % à 25°C, 80°C et 95°C respectivement pour $\text{pH} \approx 2,5$). Ces résultats et l'évolution du saut de sorption en fonction de la température (le saut de sorption se décale lorsque la température augmente), pourraient indiquer que l'influence de la température sur la sorption de l'uranyle aquo sur le site $\equiv\text{LaOH}$ est différente de celle sur le site $\equiv\text{POH}$.

Pour plus de clarté les entités ${}^{\text{''''}}\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{POH}$ et ${}^{\text{''''}}\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{LaOH}$ seront notées **UP** et **ULa** dans la suite de ce travail.

Les facteurs pré-exponentiels peuvent également donner des indications pour tenter d'identifier l'espèce majoritaire en fonction du pH (spéciation de l'uranyle à la surface de la monazite). En effet, à 25°C, le facteur pré-exponentiel associé au temps de vie court, c'est-à-dire au site $\equiv\text{LaOH}$, est supérieur à celui associé au temps de vie long (site $\equiv\text{POH}$) pour des pH très faibles (bas du saut de sorption) mais la tendance est inversée lorsque le pH augmente (dès $\text{pH} = 1$) : à $\text{pH} \approx 0,1$ unité, les facteurs pré-exponentiels associés aux temps de vie court et long s'élèvent à environ 60 % et 40 % respectivement contre environ 40 % et 60 % à $\text{pH} \approx 2,5$ unités. L'entité majoritaire aux pH les plus faibles (bas du saut de sorption) serait donc ULa. L'entité UP serait quant à elle majoritaire dès $\text{pH} = 1$. Lorsque la température augmente, l'entité ULa resterait majoritaire sur toute la gamme de pH correspondant au saut de sorption.

En milieu NaClO_4 , l'uranyle se sorbe donc sous la forme UO_2^{2+} sur les deux sites de surface de la monazite, $\equiv\text{LaOH}$ et $\equiv\text{POH}$. Les deux entités sont caractérisées par des bandes d'émissions identiques (dans la limite des incertitudes des longueurs d'ondes, ± 2 nm) : quatre bandes principales sont observées et leurs positions restent inchangées lorsque le pH, la température ou le délai augmente. Les expériences de spectrofluorimétrie laser ont cependant permis de mettre en évidence la présence de ces deux entités par le traitement mathématique des déclins de fluorescence. Les entités formées sont associées à deux temps de vie : 20 μs et 130 μs à 25°C, le temps de vie court correspondant à la sorption sur le site $\equiv\text{LaOH}$ et le temps de vie long à la sorption sur le site $\equiv\text{POH}$. Par ailleurs, les facteurs pré-exponentiels semblent indiquer que l'uranyle se sorbe sur le site lanthane dès $\text{pH} \approx 0$ et qu'il se sorbe à des pH plus élevés sur le site phosphate.

➤ Milieu NaNO_3

L'étude microscopique en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M a été menée en procédant de la même manière qu'en milieu NaClO_4 : plusieurs échantillons sorbés correspondant à différents pH repartis sur le saut de sorption de l'uranyle ont été analysés par spectrofluorimétrie laser à différentes températures. Les conditions expérimentales correspondant aux expériences d'acquisition des sauts de sorption ont été respectées.

A 25°C, la position des bandes n'évolue pas significativement en fonction du pH et ce quel que soit le délai. Par ailleurs, aucune modification de la position n'a été observée en fonction de la température. Ces résultats mettent en évidence la présence de la (ou des) même(s) entité(s) à la surface de LaPO_4 tout au long du saut de sorption (de $\text{pH} = 0$ à $\text{pH} = 2,5$) en milieu NaNO_3 et ce sur la gamme de température étudiée. Le Tableau III-6 présente les différents temps de vie obtenus en fonction des conditions opératoires.

Tableau III-6 : Temps de vie ($\pm 10\%$) de l'uranyle pour les échantillons sorbés sur LaPO_4 en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L^{-1} , aux différentes températures étudiées

Température (°C)	pH	Premier temps de vie (en μs)	Deuxième temps de vie (en μs)
25	environ 0 à 1,5 unités	40	180
	environ 2,1 à 3 unités	20	130
80	environ 0 à 2,1 unités	15 et 20	80 et 55
	environ 2,1 à 3 unités	15	80
95	de 0 à 2,5	5	30

La position des bandes (Figure III-9) est identique à celle observée en milieu NaClO_4 (environ 480 nm, **494 nm**, **516 nm**, **539 nm** et **564 nm**). Cependant, l'analyse des spectres d'émission n'aboutit pas aux mêmes temps de vie pour les deux milieux dans toutes les conditions de pH et de température.

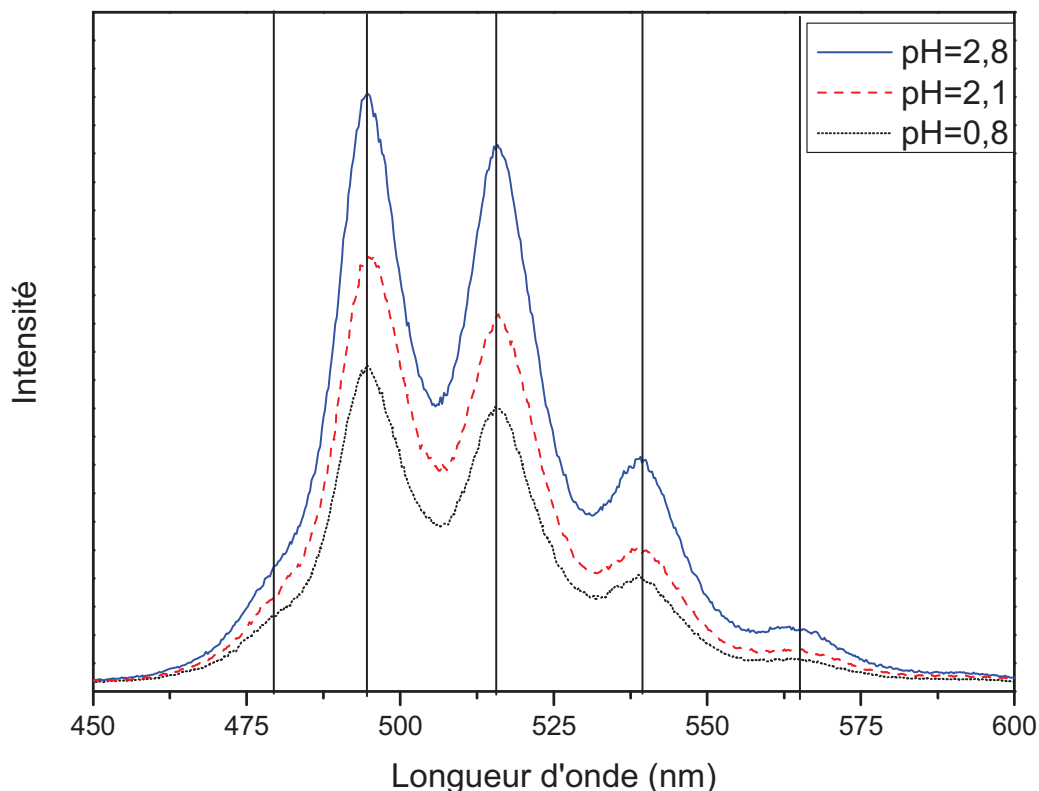


Figure III-9 : Spectres d'émission de l'uranyle sorbé sur LaPO_4 en milieu NaNO_3 à 1 M à différents pH à 25°C.

A 25°C, les temps de vie varient en fonction du pH :

- Aux pH correspondant au bas du saut de sorption (pH inférieurs à 1,5 unités), deux temps de vie (40 μs et 180 μs) caractérisent les entités de surface, deux entités sont donc présentes à la surface de la monazite dans cette gamme de pH. Les temps de vie obtenus en milieu NaNO_3 , à 25°C et pour des pH compris entre 0 unité et environ 1,5 unités sont différents de ceux obtenus dans des conditions similaires en milieu NaClO_4 (20 μs et 130 μs), indiquant une modification des entités formées entre les deux milieux. Ce résultat est en accord avec l'évolution des sauts de sorption d'un milieu à l'autre à 25°C (Figure III-10). En milieu NaNO_3 , seules deux espèces (UO_2^{2+} et UO_2NO_3^+) préexistent en solution dans la

gamme de pH correspondant au saut de sorption et peuvent donc se sorber. Les temps de vie obtenus en milieu NaNO_3 (40 μs et 180 μs) étant différents de ceux obtenus en milieu NaClO_4 (20 μs et 130 μs) et ces derniers étant identifiés comme correspondant à la sorption de UO_2^{2+} sur les deux sites de surface de la monazite, nous pouvons conclure qu'à 25°C, en milieu NaNO_3 , UO_2NO_3^+ se sorbe sur les deux sites de surface de LaPO_4 , pour des pH inférieurs à 1,5 unités à 25°C. Les entités formées " $\text{UO}_2\text{NO}_3^+ + \equiv\text{LaOH}$ " et " $\text{UO}_2\text{NO}_3^+ + \equiv\text{POH}$ " seront notées **UNLa** et **UNP** dans la suite de ce manuscrit.

- Aux pH supérieurs à environ 2,1 unités, les temps de vie obtenus en milieu NaNO_3 sont au nombre de deux, indiquant la présence de deux entités à la surface de la monazite en haut du saut de sorption à 25°C. Ces temps de vie étant identiques à ceux obtenus dans le milieu de référence NaClO_4 et UO_2^{2+} étant présent en solution dans les deux milieux dans la gamme de pH considérée, les temps de vie obtenus dans cette gamme de pH (20 μs et 130 μs) sont attribués aux mêmes entités dans les deux milieux : ULa et UP. Ces résultats sont en accord avec la superposition des sauts de sorption de l'uranyle dans chacun des milieux pour des pH supérieurs à 2,1 unités (Figure III-10).

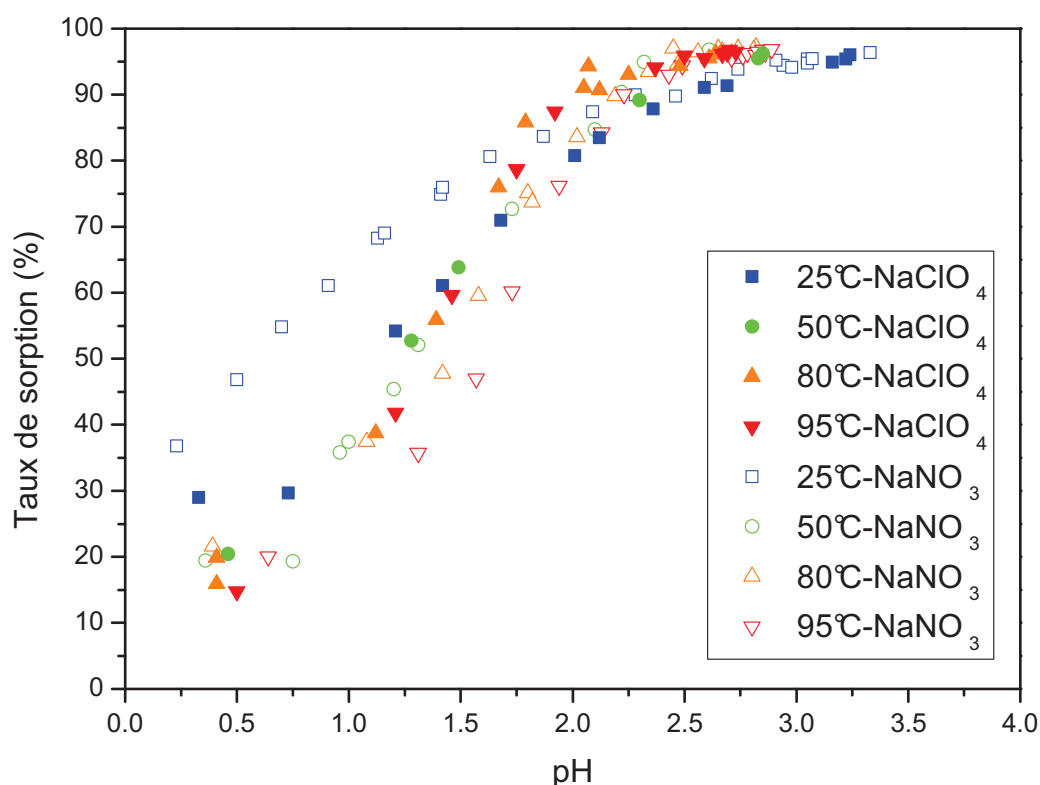


Figure III-10 : Sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 en milieu NaClO_4 et NaNO_3 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L⁻¹, aux différentes températures étudiées.

- Il existe une zone intermédiaire comprise entre environ $\text{pH} = 1,5$ et $\text{pH} = 2,1$ unités, où les quatre entités (UO_2NO_3^+ et UO_2^{2+} sorbés sur $\equiv\text{LaOH}$ et $\equiv\text{POH}$) doivent coexister. Il a donc été vérifié que les quatre temps de vie (deux pour les pH inférieurs à 1,5 et deux pour les pH supérieurs à 2,1) obtenus lors de l'analyse des spectres de déclin de fluorescence de l'uranyle à 25°C permettaient de rendre compte de l'évolution du déclin de fluorescence pour des échantillons sorbés dans cette gamme de pH .

Lorsque la température augmente, les temps de vie varient :

- A 95°C seuls deux temps de vie suffisent à rendre compte du déclin de fluorescence sur toute la gamme de pH correspondant au saut de sorption (de 0 à 2,5 unités). Ces temps de vie sont identiques à ceux obtenus en milieu NaClO_4 à la même température ($5\ \mu\text{s}$ et $30\ \mu\text{s}$), ils sont donc attribués aux entités formées et identifiées en milieu NaClO_4 : ULa et UP. Ces résultats sont en accord avec la superposition des sauts de sorption obtenus dans les deux milieux à 95°C .

- A 80°C , aux pH supérieurs à 2,1 unités, seuls deux temps de vie suffisent à rendre compte du déclin indiquant la formation de deux entités. Les temps de vie obtenus étant identiques à ceux obtenus dans le milieu de référence à la même température ($15\ \mu\text{s}$ et $80\ \mu\text{s}$), ils sont attribués aux entités ULa et UP. En revanche, pour des pH inférieurs à 2,1 unités, deux temps de vie ne suffisent pas à rendre compte du déclin de fluorescence. Compte tenu des résultats obtenus à 25°C et 95°C , il est raisonnable d'envisager qu'à la température intermédiaire de 80°C , les quatre espèces (ULa, UP, UNLa et UNP) sont présentes. Il a donc été vérifié que quatre temps de vie permettaient de rendre compte du déclin.

Les entités UNLa et UNP sont donc défavorisée à plus haute température. Les diagrammes de spéciation indiquent que cette diminution de la sorption de l'espèce UO_2NO_3^+ n'a pas pour origine la diminution de sa concentration en solution qui augmente légèrement avec la température (Figure III-2). Ces résultats semblent indiquer que la sorption de cette espèce sur la monazite présente un caractère exothermique.

Par ailleurs, il a été vérifié, comme en milieu NaClO_4 , que la diminution des temps de vie attribués à chacune des entités était d'origine physique et non chimique. De plus, par analogie au milieu NaClO_4 , les temps de vie courts ($20\ \mu\text{s}$ et $40\ \mu\text{s}$) ont été attribués à la sorption des espèces de l'uranyle sur le site $\equiv\text{LaOH}$ alors que les temps de vie longs ($130\ \mu\text{s}$ et $180\ \mu\text{s}$) sont associés aux entités UP et UNP

L'évolution des facteurs pré-exponentiels associés aux temps de vie semble indiquer que l'entité UP (temps de vie long) est défavorisée par une augmentation de la température (environ 58 % à 25°C et 87 % à 80°C) au profit de l'entité ULa (temps de vie court, environ 42 % à 25°C et 13 % à 80°C), comme cela semblait déjà être le cas en milieu NaClO₄. Pour des pH inférieurs à 2,1, l'analyse de l'évolution des facteurs pré-exponentiels en fonction de la température est plus délicate compte tenu de la variation du nombre d'entités (et donc de temps de vie) dans cet intervalle de pH, entre 25°C et 95°C. En effet, à 25°C deux temps de vie correspondant aux entités UNLa (40 µs) et UNP (180 µs) sont observés, puis quand la température augmente, quatre temps de vie sont obtenus correspondant aux quatre entités ULa (20 µs), UNLa (40 µs), UP (130 µs) et UNP (180 µs). Enfin à 95°C seuls les temps de vie correspondant aux entités ULa (20 µs) et UP (130 µs) sont observés. Une diminution est tout de même observée pour les facteurs pré-exponentiels associées à la sorption de l'espèce UO_2NO_3^+ sur chacun des sites de LaPO₄ menant à la disparition de ces entités à 95°C au profit de la sorption d' UO_2^{2+} sur les deux sites de surface. Ces résultats pourraient indiquer que la sorption du complexe UO_2NO_3^+ est influencée par la température alors que celle de l'ion uranyle aquo présente un caractère globalement (sur les deux sites de surface) athermique. Des expériences de mesures de chaleurs dans différentes conditions de pH et de température pourraient permettre de vérifier ces hypothèses. Cependant, seuls quelques tests préliminaires de mesure de chaleurs de sorption par microcalorimétrie de mélange, ont pu être effectués dans ce milieu. En effet, la mise en œuvre des expériences de microcalorimétrie est complexe et la mesure d'une chaleur de réaction pour une condition expérimentale donnée demande un nombre important d'expériences.

En milieu NaNO₃, les entités ULa et UP se forment à la surface de la monazite sur toute la gamme de température pour des pH supérieurs à 2,1 unités. Dans cette zone du saut de sorption, l'augmentation de la température ne semble pas induire de modification des phénomènes de sorption (superposition des sauts de sorption entre 25°C et 95°C aux incertitudes expérimentales près), pouvant indiquer un caractère athermique de la sorption de UO_2^{2+} comme cela a également été observé en milieu NaClO₄. L'espèce UO_2NO_3^+ se sorbe sur chacun des deux sites pour des pH inférieurs à environ 2,1 unités à 25°C, lorsque la température augmente la formation de ces complexes est défavorisée pouvant indiquer un caractère exothermique de la sorption du complexe 1:1 uranyle:nitrate.

Le Tableau III-7 résume les résultats obtenus à l'issue des études macroscopique et microscopique de la sorption de l'uranyle sur la monazite en milieu NaNO_3 .

Tableau III-7 : Entités formées à la surface de la monazite au cours des expériences de sorption de l'uranyle en milieu NaNO_3 à force ionique 1 M.

Température (°C)	pH	Entités formées
25	environ 0 à 1,5 unités	" $\text{UO}_2\text{NO}_3^+ + \equiv\text{LaOH}$ " et " $\text{UO}_2\text{NO}_3^+ + \equiv\text{POH}$ "
	Zone intermédiaire : environ 1,5 à 2,1 unités	" $\text{UO}_2\text{NO}_3^+ + \equiv\text{LaOH}$ " et " $\text{UO}_2\text{NO}_3^+ + \equiv\text{POH}$ " et " $\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{LaOH}$ " et " $\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{POH}$ ".
	environ 2,1 à 3 unités	" $\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{LaOH}$ " et " $\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{POH}$ ".
80	environ 0 à 2,1 unités	" $\text{UO}_2\text{NO}_3^+ + \equiv\text{LaOH}$ " et " $\text{UO}_2\text{NO}_3^+ + \equiv\text{POH}$ " et " $\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{LaOH}$ " et " $\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{POH}$ " (majoritaires)
	environ 2,1 à 3 unités	" $\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{LaOH}$ " et " $\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{POH}$ ".
95	de 0 à 2,5	" $\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{LaOH}$ " et " $\text{UO}_2^{2+} + \equiv\text{POH}$ ".

➤ Milieu Na_2SO_4

A l'instar des deux premiers milieux, des échantillons sorbés correspondant à différents pH repartis sur le saut de sorption de l'uranyle en milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M ont été analysés par spectrofluorimétrie laser à différentes températures. Les conditions expérimentales correspondant aux expériences d'acquisition des sauts de sorption ayant été respectées.

A 25°C, la position des bandes n'évolue pas significativement en fonction du pH et ce quel que soit le délai. Par ailleurs, aucune modification de la position n'a été observée en fonction de la température. Ces résultats mettent en évidence la présence de la (ou des) même(s) entité(s) à la surface de LaPO_4 tout au long du saut de sorption (de pH = 2,5 à pH = 5,5) en milieu Na_2SO_4 et ce sur la gamme de température étudiée.

Sur l'intervalle de température considéré (de 25°C à 95°C) et sur la gamme de pH correspondant au saut de sorption de l'uranyle en milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M (d'environ 2,5 à environ 5,5 unités pH), les spectres d'émission de l'uranyle présentent cinq bandes situées à **481 nm, 496 nm, 517 nm, 540 nm et 565 nm** (Figure III-11) et ce sur toute la gamme de pH correspondant au saut de sorption.

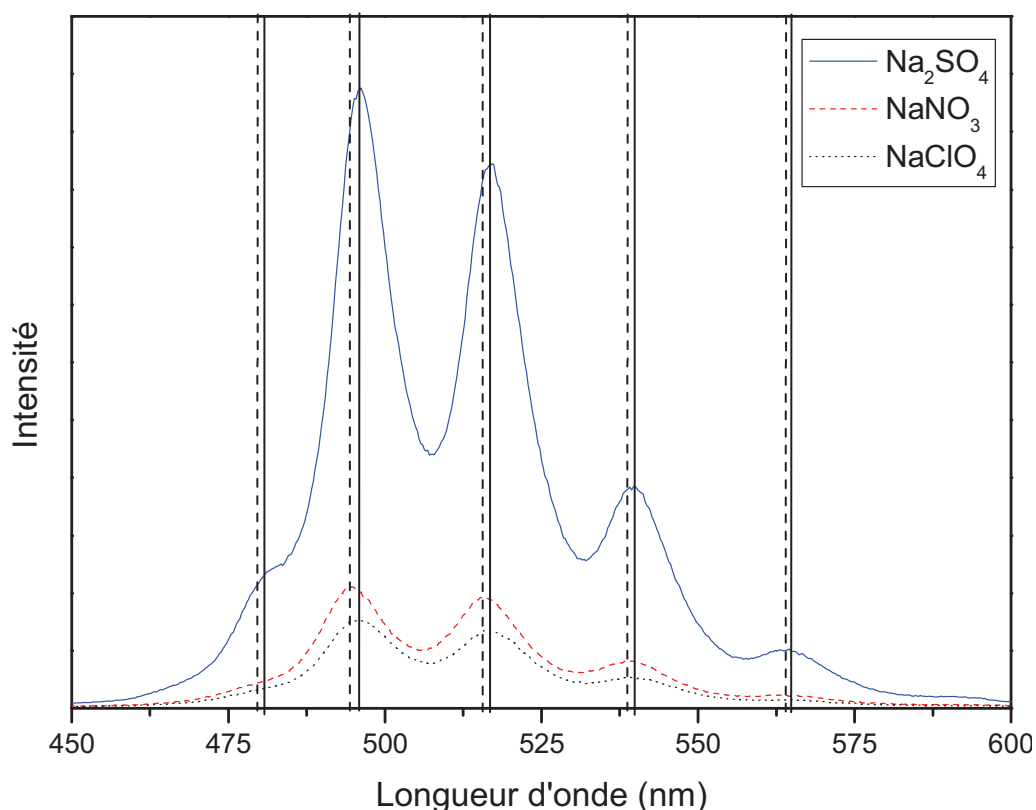


Figure III-11 : Spectres d'émission de l'uranyle sorbé sur LaPO_4 en milieu Na_2SO_4 , NaNO_3 et NaClO_4 à force ionique 1 M à 25°C.

La position des bandes présentes en milieu Na_2SO_4 (481 nm, 496 nm, 517 nm, 540 nm et 565 nm) n'est pas rigoureusement la même que celles obtenues en milieu NaClO_4 (480 nm, 494 nm, 516 nm, 539 nm et 564 nm) comme en témoigne la Figure III-11. Bien que cette modification des longueurs d'onde se situe dans la gamme de l'incertitude expérimentale (± 2 nm), elle ne peut être ignorée et attribuée aux incertitudes liées à la mesure. En effet, cette tendance est observée pour toutes les conditions de pH et de températures pour des expériences réalisées avec la même calibration de l'appareil (analyses réalisées le même jour). Ces résultats semblent indiquer une modification des entités présentes à la surface de la monazite entre les deux milieux. Afin de confirmer ces résultats, les temps de vie associés aux différentes entités formées à la surface du matériau ont été déterminés et sont présentés dans le Tableau III-8. Deux temps de vie sont obtenus sur toute la gamme de pH considérée entre 25°C et 95°C.

Tableau III-8 : Temps de vie ($\pm 10\%$) de l'uranyle pour les échantillons sorbés sur LaPO_4 en milieu Na_2SO_4 à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L⁻¹, aux différentes températures étudiées

Température (°C)	pH	Premier temps de vie (en μs)	Deuxième temps de vie (en μs)
25	de 2,5 à 5,5	35	190
80	de 2,5 à 5,5	10	65
95	de 2,5 à 5,5	7	50

A 25°C, les temps de vie s'élèvent à 35 μs et 190 μs , quand la température augmente les temps de vie diminuent passant à 10 μs et 65 μs à 80°C et 7 μs et 50 μs à 95°C. Il a été vérifié que la diminution des temps de vie attribués à chacune des entités était d'origine physique et non chimique. Ces résultats indiquent la formation de deux mêmes entités sur toute la gamme de température étudiée. Les temps de vie obtenus en milieu Na_2SO_4 diffèrent de ceux obtenus en milieu NaClO_4 . Ces résultats sont à rapprocher avec l'évolution du pH de point de charge nulle (3,2 en milieu Na_2SO_4 contre 2,1 en milieu NaClO_4), la modification de la position des sauts de sorption entre les deux milieux (Figure III-12) et les espèces potentiellement sorbées dans chacun des milieux ($\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ (aq) et $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ en milieu Na_2SO_4 et UO_2^{2+} en milieu NaClO_4).

De plus, des analyses sur des échantillons de La_2O_3 sorbés à $\text{pH} \approx 5,2$ unités, dans des conditions analogues à celle sur LaPO_4 ont permis de vérifier que le temps de vie court (35 μs) correspondait à la sorption d'une espèce sulfatée de l'uranyle sur le site $\equiv\text{LaOH}$.

D'après les diagrammes de spéciation établis dans le milieu Na_2SO_4 , deux espèces, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ (aq) et $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ sont présentes en solution dans la gamme de pH correspondant au saut de sorption et sont donc potentiellement sorbées entre 25°C et 95°C. La monazite présente deux types de site : $\equiv\text{LaOH}$ et $\equiv\text{POH}$, aussi quatre entités sont susceptibles de se former à la surface de la monazite :

- " $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ (aq) + $\equiv\text{LaOH}$ ", noté USLa
- " $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ (aq) + $\equiv\text{POH}$ ", noté USP
- " $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ + $\equiv\text{LaOH}$ ", noté US2La et
- " $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ + $\equiv\text{POH}$ ", noté US2P.

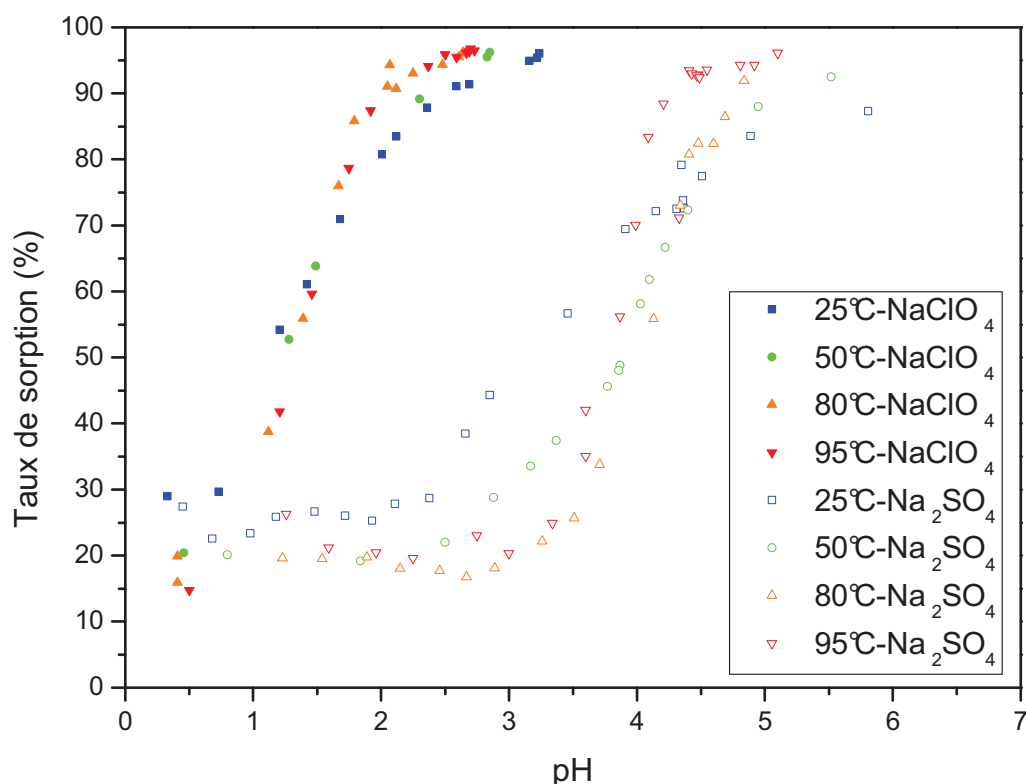


Figure III-12 : Sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO₄ en milieu Na₂SO₄ et NaNO₃ à force ionique 1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10⁻⁴ M et un rapport m/V de 20 g.L⁻¹, aux différentes températures étudiées

L'analyse par SLRT des échantillons sorbés dans ce même milieu, indique la présence de deux entités à la surface de la monazite aussi il semble que seules deux des quatre entités se forment. Cependant, seules des analyses spectroscopiques supplémentaires permettraient de déterminer quelles sont les deux espèces sorbées. En effet, de nouvelles analyses pourraient être réalisées en faisant varier la concentration en Na₂SO₄ (la force ionique étant alors fixée par ailleurs avec NaClO₄). A 25°C, lorsque la concentration en sulfate diminue, la proportion de l'espèce UO₂(SO₄)₂²⁻ diminue jusqu'à disparaître pour une concentration d'environ 10⁻² M au contraire une augmentation de la concentration défavorise le complexe UO₂(SO₄) (aq) dont la proportion devient négligeable pour une concentration égale à 5 M. Ainsi, en faisant varier la concentration en sulfate, les entités formées pourraient être déterminées.

Les deux entités formées sont caractérisées par des bandes d'émissions identiques (dans la limite des incertitudes des longueurs d'ondes, ± 2 nm) : cinq bandes sont observées et leurs énergies restent inchangées lorsque le pH, la température ou le délai augmente. Les expériences de spectrofluorimétrie laser ont cependant permis de mettre en évidence la

présence de ces deux entités par le traitement mathématique de déclins de fluorescence. Les entités formées sont associées à deux temps de vie : 35 μ s et 190 μ s, le temps de vie court correspondant à la sorption sur le site $\equiv\text{LaOH}$ et le temps de vie long à la sorption sur le site $\equiv\text{POH}$.

III.1.2.3. Résumé : entités formées à la surface de la monazite

Les précédentes parties ont permis de déterminer les entités présentes à la surface de la monazite à l'issue des expériences de sorption. Le choix d'un milieu de référence (NaClO_4) adapté, c'est-à-dire d'un électrolyte dont les ions constitutifs ne se sorbent pas à la surface du matériau et qui présente une spéciation simple dans la gamme de pH correspondant aux sauts de sorption sur l'intervalle de température considérée, a permis dans un premier temps de vérifier que les deux sites de la monazite étaient actifs vis-à-vis de la sorption dans les conditions opératoires choisies. Puis, la confrontation des données issues des sauts de sorption, des diagrammes de spéciation et des analyses spectroscopiques par SLRT obtenues dans les trois milieux a permis d'identifier les entités sorbées dans chacun des électrolytes étudiés. Ces données constituent des contraintes expérimentales pour la modélisation des sauts de sorption au même titre que le pH de point de charge nulle et les résultats des mesures microcalorimétriques en étaient pour simuler les courbes de titrages potentiométriques.

➤ En milieu NaClO_4 :

Le saut de sorption s'étend de **pH 0 à 2,5 unités**. L'espèce sorbée dans cette gamme de pH et pour des températures comprises entre 25°C et 95°C, est l'uranyle aquo UO_2^{2+} . Cette espèce se sorbe sur les deux sites de surface de la monazite donnant lieu à la formation de deux entités : **ULa**, le temps de vie associé à cette entité s'élevant à **20 μ s** à 25°C et **UP**, dont le temps de vie s'élève à **130 μ s** à 25°C.

La sorption de l'espèce UO_2^{2+} sur LaPO_4 semble être un phénomène globalement athermique (pas d'évolution notable des sauts de sorption avec l'élévation de la température). Cependant, les facteurs pré-exponentiels pourraient indiquer que la sorption sur le site lanthane est moins exothermique (ou plus endothermique) que sur le site phosphate.

➤ En milieu NaNO_3 :

Le saut de sorption s'étend de **pH 0 à 2,5 unités**. Les espèces sorbées dans cette gamme de pH et pour des températures comprises entre 25°C et 95°C, sont l'uranyle aquo

UO_2^{2+} et le complexe 1:1 UO_2NO_3^+ . La sorption de ces deux espèces sur les deux sites de surface de la monazite est dépendante de la température et du pH :

- **ULa et UP** : les temps de vie associés à ces entités s'élèvent respectivement à **20 μs** et à **130 μs** à 25°C. Elles sont formées pour des pH supérieurs à environ 1,5 unités à 25°C et sur toute la gamme de pH correspond au saut de sorption aux températures plus élevées.
- **UNLa et UNP** : les temps de vie associés à ces entités s'élèvent respectivement à **40 μs** et **180 μs** à 25°C. Elles sont formées pour des pH inférieurs à environ 2,1 unités à 25°C et voient leurs proportions diminuer jusqu'à disparaître aux températures les plus élevées.

La sorption de l'espèce UO_2NO_3^+ est défavorisée par une augmentation de la température.

➤ **En milieu Na_2SO_4 :**

Le saut de sorption s'étend de **pH 2,5 à 5,5 unités**. Quatre entités sont potentiellement formées dans cette gamme de pH et pour des températures comprises entre 25°C et 95°C, cependant, seuls deux entités sont formées à la surface de la monazite en milieu Na_2SO_4 :

- Une des espèces présentes en solution, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ (aq) ou $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, se sorbe sur le site $\equiv\text{LaOH}$, le temps de vie associé à cette entité s'élève à **35 μs** à 25°C,
- Une des espèces présentes en solution, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ (aq) ou $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, se sorbe sur le site $\equiv\text{POH}$, le temps de vie associé à cette entité s'élève à **190 μs** à 25°C.

Des analyses complémentaires devront être réalisées afin de déterminer quelles sont les entités formées.

III.1.3. *DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ENTHALPIES DE SORPTION*

Les entités formées ayant été identifiées, les enthalpies associées à leur formation ont été déterminées en milieu NaClO_4 pour un pH de 2,5 unités. Les enthalpies dans d'autres conditions de pH et de milieu devront être déterminées afin de compléter cette étude thermodynamique menée par mesure directe des chaleurs associées au phénomène de sorption. Cependant, compte tenu de la mise en œuvre délicate et du temps nécessaire à la détermination de ces données thermodynamiques, seul le milieu NaClO_4 a pu être étudié et ce

pour une unique condition de pH. Le dispositif utilisé est le même que celui utilisé pour la détermination des enthalpies associées au phénomène d'hydratation de la monazite (microcalorimètre de mélange C 80 - Setaram, décrit au chapitre II de ce manuscrit). Des tests préliminaires ont permis d'optimiser les conditions expérimentales pour réaliser les mesures de chaleurs associées aux phénomènes de sorption.

➤ **Mise au point des expériences de calorimétrie**

Les expériences de mesure de chaleur associée au phénomène de sorption sont effectuées en milieu hétérogène solide-solution, aussi ces expériences ont nécessité, au même titre que les expériences de mesure de chaleur d'hydratation, une mise au point :

- Le retournement doit être effectué jusqu'au début de retour à la ligne de base. Puis, un second retournement est effectué durant la même période et après retour complet à la ligne de base. Ceci permettant, comme dans le cas de l'hydratation de la surface, de vérifier que la réaction est bien complète. L'intégration de ce second retournement est ensuite soustraite au premier afin de **s'affranchir du "bruit" lié au dispositif** dans les conditions expérimentales fixées.
- Les tests réalisés pour mesurer la chaleur d'hydratation de la monazite ont montré qu'une masse de 200 mg de monazite et un volume de 4 mL de solution étaient des conditions permettant un mélange efficace. De nouveaux tests ont été réalisés afin de vérifier que ces conditions expérimentales menaient à un signal thermique significatif en se plaçant dans des conditions telles que le taux de recouvrement soit le même que celui fixé pour réaliser les expériences d'acquisition de sauts de sorption : 200 mg de monazite ont été mis en suspension dans 10 mL d'une solution à une concentration initiale de 10^{-4} M en uranyle lors des expériences de sauts de sorption. La masse de monazite et le volume de solution choisis pour réaliser les expériences de microcalorimétrie s'élevant à 200 mg et 4 mL, la concentration initiale en uranyle doit s'élever à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M pour se trouver dans des conditions opératoires similaires à celles des expériences d'acquisition des sauts de sorption. Ces conditions aboutissent à un signal thermique significatif.

Par ailleurs, plusieurs modes opératoires peuvent être adoptés pour déterminer la chaleur associée à la réaction de sorption de l'uranyle sur le substrat :

- La chaleur associée à la réaction de sorption est directement mesurée en introduisant le solide préalablement hydraté dans le compartiment inférieur des cellules de référence et de mesure et la solution d'électrolyte avec et sans uranyle dans le compartiment des cellules de mesure et de référence respectivement. De cette manière, l'enthalpie de sorption est déterminée à l'issue d'une unique mesure.
- Une autre méthode consiste à introduire dans les compartiments inférieur et supérieur de la cellule de référence, 200 mg et 4 mL d'eau respectivement et dans les compartiments inférieur et supérieur de la cellule de mesure, 200 mg de monazite préalablement mis en contact avec une solution d'électrolyte et 4 mL de solution d'électrolyte contenant l'uranyle respectivement.
- La chaleur de réaction de sorption peut être calculée par différence entre l'enthalpie globale obtenue lors du mélange entre la poudre non hydratée et la solution d'électrolyte contenant l'uranium (réaction globale comportant les réactions d'hydratation et de sorption) et l'enthalpie d'hydratation obtenue lors du mélange entre la poudre et la solution d'électrolyte exempte d'uranium et conduisant au même pH final. Deux expériences sont donc nécessaires à la détermination de l'enthalpie de sorption en suivant ce protocole.

Des tests préliminaires de mesure de chaleur de sorption, ont mis en évidence l'inadaptabilité du système de mélange à des expériences où le solide est préalablement hydraté. En effet, le mélange est le plus souvent inefficace lorsque le solide est mis au contact de la solution d'électrolyte avant l'expérience. Aussi, afin de minimiser l'incertitude sur la mesure, les chaleurs associées aux réactions de sorption ont été déterminées par différence entre la chaleur globale comprenant les chaleurs d'hydratation et de sorption et la chaleur d'hydratation correspondante.

➤ **Protocole expérimental de mesure de l'enthalpie de sorption**

200 mg de poudre de monazite sont pesés avec précision et introduits dans le compartiment inférieur de la cellule de mesure et 4 mL de solution d'électrolyte contenant l'uranyle à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M sont ajoutés dans le compartiment supérieur de la

cellule de mesure. La cellule de référence contient quant à elle, une masse d'eau déionisée équivalente à la masse de poudre introduite dans la cellule de mesure dans le compartiment inférieur et 4 mL d'eau déionisée dans le compartiment supérieur. Une fois prêtes, les cellules sont introduites dans les puits du bloc calorimétrique. Le protocole adopté est ensuite identique à celui utilisé au cours des expériences d'hydratation : après 15 heures de stabilisation, il est vérifié que la température de consigne est atteinte et stable. Il est également vérifié que l'amplitude des oscillations du flux thermique n'a pas excédé 0,01 mW, 0,02 mW et 0,04 mW à 30°C, 50°C et 80°C respectivement au cours des 20 dernières minutes. Si cette condition est remplie, l'expérimentation peut débuter. Un palier est observé avant de démarrer le retournement du bloc calorimétrique. Le retournement est arrêté au début du retour à la ligne de base. Une fois le retour à la ligne de base observé, un second retournement de même durée que le premier est effectué. Il est vérifié que le signal thermique associé au second retournement correspond bien au "bruit" lié au dispositif. Si c'est le cas, il est alors soustrait au premier signal afin de s'affranchir du "bruit". Le pH est quand à lui mesuré à la fin de l'expérience.

Le pH est mesuré en fin d'expérience à l'aide d'une électrode combinée à électrolyte solide et double jonction téflon (Fisher Bioblock®). Par ailleurs, la quantité d'uranyle sorbé est calculée par différence entre concentration initialement introduite et concentration restante dans le surnageant déterminée par scintillation liquide α , à l'aide d'un système de comptage PACKARD 2700 Tri-Carb®. Cette analyse est précédée de l'extraction de l'uranyle par un cocktail extractant-scintillant Alphaex de marque Etrac® en suivant le protocole décrit dans la littérature^[18] et utilisé lors de l'acquisition des sauts de sorption. Il a été vérifié que les résultats obtenus étaient bien superposables aux sauts de sorption présentés précédemment.

➤ **Résultats et discussions**

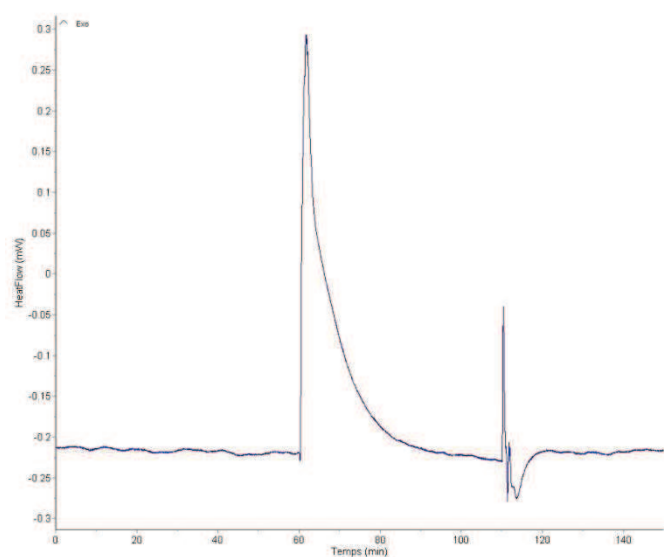
La chaleur associée au phénomène de sorption de l'uranyle sur la monazite en milieu NaClO_4 a été déterminée dans des conditions expérimentales menant à un pH final de 2,5 unités pour trois températures (30°C, 50°C et 80°C). Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure III-13. Les chaleurs mesurées correspondent à la somme de plusieurs phénomènes : la sorption de l'uranyle sur le solide et la "mise en équilibre" de la monazite avec la solution. L'enthalpie "brute", définie comme étant l'enthalpie associée au premier retournement à laquelle on a soustrait l'enthalpie associée au second retournement s'élève à - 1 J.g⁻¹, - 4 J.g⁻¹ et - 9 J.g⁻¹ à 30°C, 50°C et 80°C respectivement. Afin de déterminer,

l'enthalpie associée aux réactions de sorption (enthalpie "nette"), il faut *a priori* soustraire à ces enthalpies "brutes", l'enthalpie liée à la réaction d'hydratation ("mise en équilibre" du solide avec la solution) obtenue pour le même pH final et ce pour chaque température. Le Tableau III-9 rassemble les différentes enthalpies mesurées et calculées :

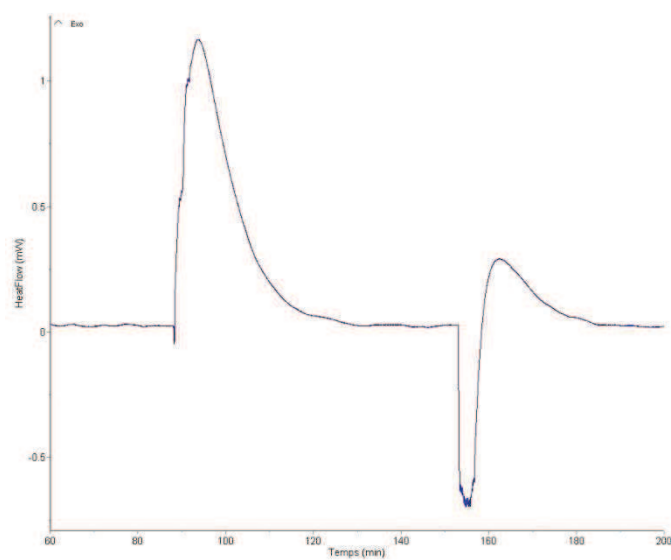
Tableau III-9 : Enthalpies "brutes" déterminées par des expériences de microcalorimétrie de mélange pour un pH final de 2,5 unités à différentes températures et enthalpies "nettes" de sorption calculées à partir de ces résultats et ceux de l'étude d'hydratation de la monazite.

Température	Processus associés	30°C	50°C	80°C
Enthalpie "brute" J.g ⁻¹	Sorption "Mise en équilibre" du solide avec la solution	- 1,04	- 4,27	- 9,06
Enthalpie d'hydratation J.g ⁻¹	"Mise en équilibre" du solide avec la solution	- 0,60	- 2,45	- 4,05
Enthalpie "nette" J.g ⁻¹	Sorption	- 0,44	- 1,82	- 5,01

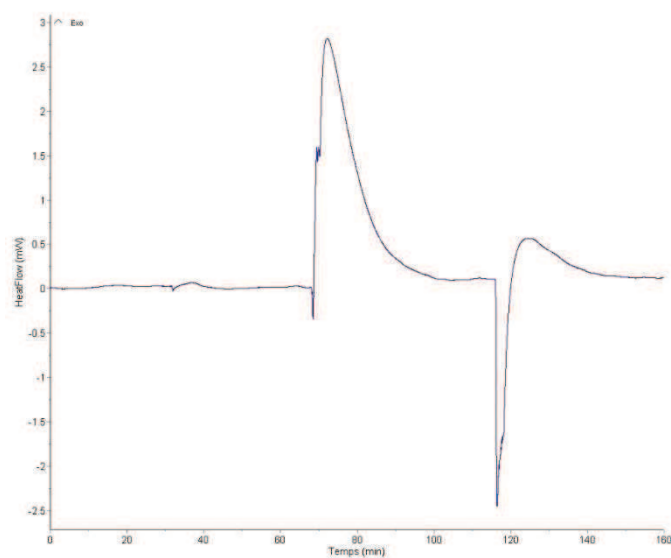
Ces données indiquent que la mise en contact de la monazite avec une solution d'uranylle est un phénomène présentant un caractère exothermique associé à une variation d'enthalpie qui semble évoluer significativement avec la température. Ces résultats pourraient indiquer une évolution des proportions des espèces de surface, comme cela a été observé dans le cas de l'hydratation de la monazite lorsque la surface n'est pas totalement déprotonée (intervention de plusieurs réactions dont les enthalpies et les avancements respectifs n'évolueraient pas de la même manière avec la température). Les enthalpies "nettes" exprimées en kilojoules par mole d'uranium sorbé ont été calculées en prenant en compte le taux de sorption obtenus à pH = 2,5 unités aux différentes températures : elles s'élèvent à -98, -393 et -1054 kJ par mole d'uranium sorbée à 30°C, 50°C et 80°C respectivement. Cette évolution importante de l'enthalpie rapportée au nombre de mole d'uranium sorbée semble indiquer que l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température ne peut pas être attribuée à une modification de la proportion des espèces de surface.



30°C



50°C



80°C

Figure III-13 : Thermogrammes obtenus lors de la mise en contact de 200 mg de monazite et de 4 mL de solution à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M en uranyle et à 1 M en NaClO_4 pour un pH final de 2,5 unités à 30°C, 50°C et 80°C.

Une autre explication serait que la loi de Van't Hoff ne peut être appliquée aux constantes d'équilibre des réactions de sorption de l'uranyle sur la monazite. Ces réactions seraient donc gouvernées par une variation de capacité calorifique non nulle qui, si on considère l'évolution de l'enthalpie "nette", s'élèverait à environ $-19 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est très élevée au regard de celles recensées dans la littérature pour la réaction de neutralisation du proton à la surface de TiO_2 par Machesky *et al.* ^[27] ($79,6$ et $94 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ou encore à la surface de la magnétite par Wesolowski *et al.* ^[28] ($128 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et C. Mansour ^[29] ($148 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Par ailleurs, l'étude de l'hydratation de la monazite par calorimétrie indique que la loi de Van't Hoff est applicable dans le cas de la déprotonation des sites de surface qu'il est possible de voir comme une désorption de protons. Nous avons cherché à comprendre d'où de si importantes différences de comportement entre réaction de sorption et d'hydratation pouvaient provenir. Les enthalpies "nettes" ont été calculées en soustrayant les enthalpies de "mise en équilibre" du solide avec la solution aux enthalpies mesurées lors de la mise en contact du solide non hydraté et de la solution d'uranyle (enthalpies "nettes"). Or, l'enthalpie de "mise en équilibre" utilisée pour calculer l'enthalpie "nette", a été prise pour des expériences où le pH final est identique à celui obtenu pour les mesures de chaleurs de sorption (2,5 unités); mais la variation de pH n'est pas la même au cours des deux types d'expériences. A 30°C , pour obtenir un pH final de 2,5 unités lors de la mesure de la chaleur d'hydratation, le pH initial de la solution d'électrolyte s'élève à environ 3,6 unités, contre 3,9 unités lors de la mesure de la chaleur de sorption "brute". Une erreur est donc introduite lors de la correction de l'enthalpie "brute" par l'enthalpie de "mise en équilibre" du solide avec la solution. Aussi, nous avons calculé la capacité calorifique dans le cas où l'on considère le phénomène global (enthalpie "brute"), le ΔC_p ainsi obtenu s'élève à $-34 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est, comme celle obtenue à partir des données corrigées de l'hydratation, extrêmement élevée comparativement à celles observées dans la littérature. Aussi, nous avons envisagé l'intervention d'autres processus qui participeraient à la chaleur dégagée lors du processus de sorption. En solution, l'uranyle UO_2^{2+} est entouré de cinq molécules d'eau, la sorption de cette espèce sur la monazite se fait de manière bidentate et est donc accompagné de la perte de deux molécules d'eau. Or, l'enthalpie d'hydratation de l'ion uranyle est fortement exothermique ($-1363 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ^[30]). L'enthalpie "brute" corrigée de deux fois l'enthalpie de désolvatation de l'uranyle, s'élèverait à $-2956 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $-3645 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-4632 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 30°C , 50°C et 80°C respectivement, ce qui correspondrait à une variation de capacité calorifique de $-33 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. L'intervention d'une chaleur de désolvatation durant le processus ne permet donc pas d'expliquer à elle seule la variation excessive de la

capacité calorifique. La chaleur mesurée correspond à un phénomène global incluant la sorption, la "mise en équilibre" du solide avec la solution mais également la désolvatation de l'ion UO_2^{2+} et la neutralisation des protons libérés par le processus de sorption. La détermination de la chaleur de sorption est donc plus complexe que le laissait entendre le Tableau III-9. De nouvelles expériences réalisées pour d'autres valeurs de pH pourraient peut être permettre de vérifier que la diminution de l'enthalpie lorsque la température augmente est dû à une variation de la capacité calorifique ou si elle est la conséquence de l'intervention d'autres phénomènes qui doivent être soustraits à l'enthalpie "brute" pour obtenir le signal thermique induit par la réaction de sorption seule. Par ailleurs, il est nécessaire de définir avec précision le terme "réaction de sorption" afin de déterminer si les réactions telle que la désolvatation partielle de l'uranyle qui intervient au cours du processus de sorption sont incluses dans ce terme ou si elles correspondent à des phénomènes supplémentaires.

III.1.4. *MODELISATION DES SAUTS DE SORPTION*

L'ensemble des sauts de sorption a été modélisé à l'aide du code de calcul FITEQL ^[31] en utilisant le modèle de complexation de surface. On rappelle que le modèle à capacité constante a été utilisé pour décrire l'interface en raison de la force ionique élevée (1 M) à laquelle les expériences ont été réalisées et que le modèle 1-pK a été utilisé pour décrire l'évolution de la charge de surface compte tenu du nombre de paramètres ajustables plus limité que dans le cadre du modèle 2-pK.

III.1.4.1. Définition du système

Les résultats obtenus lors de la caractérisation du solide et de l'étude des propriétés acido-basiques constituent des contraintes fortes du système :

- La **surface spécifique** du matériau est fixée à **12,1 m².g⁻¹**.
- La **concentration des sites** de surface en solution, C_s , exprimée en mol.L⁻¹, est calculée à partir des conditions expérimentales (20 g.L⁻¹) et des résultats de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques (17 site.nm² à 25°C).
- La **capacitance** est fixée à une valeur égale à celle déterminée au cours de la modélisation des courbes potentiométriques.

- Les **logarithmes des constantes d'équilibre associées aux réactions de protonation des sites de surface** dans chaque milieu.

Par ailleurs, les conditions expérimentales choisies sont fixées :

- La **concentration massique de la suspension** s'élève à **20 g.L⁻¹** (200 mg de monazite dans 10 mL de solution).
- La **concentration en uranyle** initialement introduite s'élève à **10⁻⁴ M**. Le code de calcul FITEQL ne permettant pas d'associer aux différents points expérimentaux des incertitudes relatives différentes, l'erreur introduite sur la concentration en uranyle est fixée à 5 %.
- La **force ionique** fixée par le sel de fond s'élève à **1 M** pour chacun des trois électrolytes.

La modélisation des sauts de sorption ne peut être réalisée sans la détermination préalable des entités formées et de leur denticité. Les entités formées ont été déterminées dans chacun des milieux sur l'intervalle de température étudié (25°C à 95°C) à l'aide des sauts de sorption, des diagrammes de spéciation et des analyses spectroscopiques par SLRT obtenus pour différentes températures dans chacun des électrolytes. La détermination de la denticité des complexes formés par sorption de l'uranyle sur chacun des sites de surface nécessiterait quant à elle une étude spectroscopique plus complète comportant des analyses EXAFS. Dans ce travail, la denticité des entités de surface n'a pas été déterminée expérimentalement mais déduite des données de la littérature qui rapportent que l'uranyle se sorbe généralement de manière bidentate sur les composés phosphatés^[1,17] et en particulier sur LaPO₄^[3]. Par ailleurs, des mesures directes de chaleurs associées au processus de sorption ont permis de mettre en évidence que ce phénomène est exothermique et que l'augmentation de la température induit une diminution de l'enthalpie de sorption. L'étude de l'hydratation de la monazite par microcalorimétrie combinée à la modélisation des titrages potentiométriques a permis de montrer que la loi de Van't Hoff est applicable dans la gamme de température considérée aux réactions de déprotonation de la surface du matériau. Compte tenu de ces résultats et de la variation de capacité calorifique excessivement élevée obtenue lors des expériences de sorption menées par calorimétrie de mélange, il a été considéré que la loi de Van't Hoff est applicable aux réactions de sorption de l'uranyle sur LaPO₄. Différentes valeurs de constantes d'équilibre ont donc été testées afin de satisfaire les différentes contraintes. Les

logarithmes des constantes associées aux réactions de sorption de l'uranyle sur chacun des sites de surface étant ajustés de manière à minimiser le facteur WSOS/DF.

III.1.4.2. Résultats de la modélisation des sauts de sorption

La modélisation des sauts de sorption nécessite de déterminer l'état de protonation du complexe de surface formé. En effet, la sorption d'un cation M^+ peut mener à la formation de complexes de surface $(\equiv\text{SO})_2M$ ou $(\equiv\text{SOH})_2M^{2+}$. Des tests ont donc été réalisés afin de déterminer l'état de protonation de l'entité formée, le critère retenu pour cela étant la qualité de l'ajustement des données.

Par ailleurs, les simulations des sauts de sorption en milieu Na_2SO_4 n'ont pas abouti. Des études de sorption des sulfates sur la monazite devront être réalisées afin de comprendre les phénomènes qui régissent la sorption de l'uranyle dans ce milieu.

III.1.4.2.1. Milieu NaClO_4 :

Deux entités sont formées à la surface de la monazite dans ce milieu : UO_2^{2+} se sorbe sur les sites notés $\equiv\text{XOH}$ et $\equiv\text{YOH}$. Lorsque la modélisation est réalisée en considérant que la sorption est accompagnée de la libération de protons pour les deux sites de surface ou au contraire que la formation des complexes de surface sur chacun des deux sites n'est pas accompagnée de la libération de proton, la qualité de l'ajustement n'est pas satisfaisante et ce quelle que soit la température. Les courbes simulées et les données expérimentales ne montrent pas non plus un bon accord lorsque la sorption est accompagnée de la libération d'un proton dans le cas du site $\equiv\text{XOH}$ et l'absence de libération de proton dans le cas du site $\equiv\text{YOH}$. Le meilleur accord entre les courbes expérimentales et simulées est obtenu lorsque la sorption de UO_2^{2+} sur $\equiv\text{YOH}$ s'accompagne de la libération de protons et qu'au contraire elle ne s'accompagne pas de la libération de proton lorsqu'elle a lieu sur le site $\equiv\text{XOH}$. Les constantes associées aux réactions de sorption de l'uranyle sont notées :

- $K_{\equiv\text{XOH}+0,5,\text{U}}$, pour la réaction $2\equiv\text{XOH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{XOH})_2\text{UO}_2^{3+}$ et
- $K_{\equiv\text{YO}-0,5,\text{U}}$, pour la réaction $2\equiv\text{YOH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{YO})_2\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+$.

Les constantes obtenues par modélisation aux différentes températures sont indiquées sur le Tableau III-10 et les modélisations des sauts de sorption sont présentées sur la Figure III-14.

Tableau III-10 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés aux réactions de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 obtenus par modélisation des sauts de sorption en milieu NaClO_4 aux différentes températures.

Température °C	$\log K_{\equiv\text{XOH}+0,5,\text{U}}$	$\log K_{\equiv\text{YO}-0,5,\text{U}}$	WSOS/DF
25	7,5	1,7	3
50	7,3	1,1	12
80	7,2	0,8	7,2
95	7,1	0,5	1

Les constantes d'équilibre correspondant aux réactions de sorption de l'uranyle sur chacun des sites diminuent lorsque la température augmente (Tableau III-10) indiquant que ces réactions sont des phénomènes exothermiques.

L'entité $(\equiv\text{XOH})_2\text{UO}_2^{3+}$ voit sa proportion globalement augmenter au détriment du complexe de surface $(\equiv\text{YO})_2\text{UO}_2^{+}$ lorsque la température augmente (Figure III-14). A 25°C, aux pH inférieurs à environ 2,5 unités, le complexe $(\equiv\text{XOH})_2\text{UO}_2^{3+}$ est majoritaire. A plus hautes températures, ce complexe devient majoritaire sur toute la gamme de pH correspondant au saut de sorption.

Bien que les courbes calculées ne soient pas parfaitement superposées aux données expérimentales, ces ajustements sont satisfaisants et respectent les contraintes structurales. En effet, ces simulations rendent compte des résultats issus des analyses spectroscopiques : en milieu NaClO_4 , l'uranyle se sorbe sur les deux sites de surface de la monazite. Par ailleurs, l'évolution des concentrations en entités formées $(\equiv\text{XOH})_2\text{UO}_2^{3+}$ et $(\equiv\text{YO})_2\text{UO}_2^{+}$ est en accord avec l'évolution des facteurs pré-exponentiels associés aux deux temps de vie obtenus lors des expériences de SLRT. Ces données pourraient indiquer que **les sites $\equiv\text{XOH}$ et $\equiv\text{YOH}$ correspondent aux sites $\equiv\text{LaOH}$ et $\equiv\text{POH}$ respectivement.**

L'évolution des constantes d'équilibre est en accord avec un phénomène globalement exothermique observé lors des expériences de calorimétrie : $\log K_{\equiv\text{LaOH}+0,5,\text{U}}$ et $\log K_{\equiv\text{PO}-0,5,\text{U}}$ diminuent avec l'augmentation de la température (Tableau III-10). Les constantes thermodynamiques déterminées à partir de l'évolution des constantes d'équilibre en fonction de la température en utilisant la loi de Van't Hoff sont résumées dans le Tableau III-11.

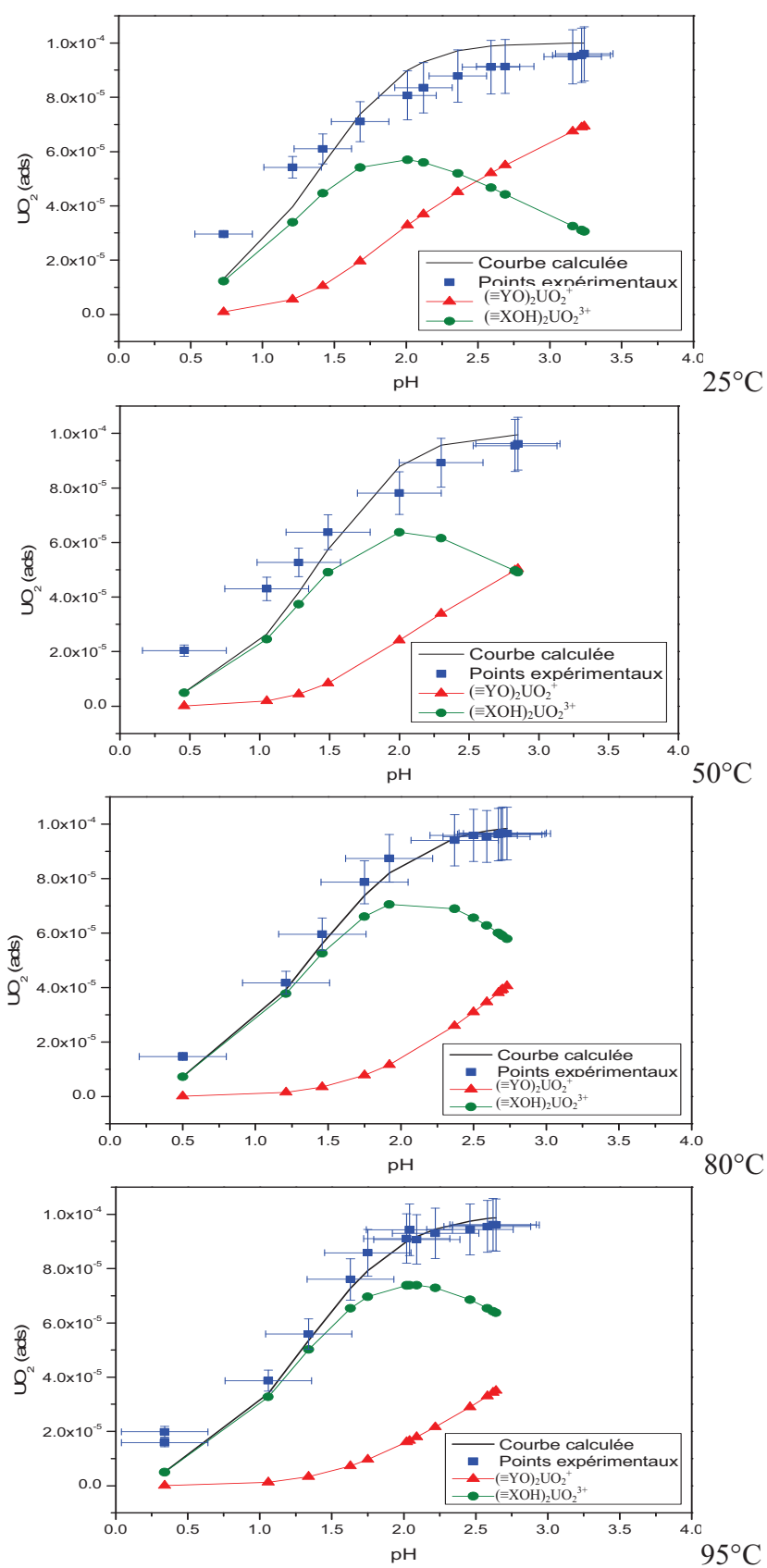


Figure III-14 : Modélisations des sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 ($\text{m/V} = 20 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu NaClO_4 1 M entre 25°C et 95°C.

Tableau III-11 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H^\circ$) et d'entropie ($\Delta_r S^\circ$) obtenues par application de la loi de Van't Hoff aux données issues de la modélisation des sauts de sorption en milieu NaClO_4 .

Réaction	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ$ (J.K.mol ⁻¹)
$2\equiv\text{LaOH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{LaOH})_2\text{UO}_2^{3+}$	-11	107
$2\equiv\text{POH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+$	-35	-88

Les données thermodynamiques ainsi obtenues indiqueraient que la sorption de l'uranyle sur la monazite est un phénomène globalement exothermique. Cependant, ces résultats doivent être traités avec précaution. En effet, bien que l'étude de l'hydratation de la monazite par microcalorimétrie de mélange ait indiqué que la loi de Van't Hoff est applicable à la réaction de déprotonation de la surface qui peut être vue comme la désorption du proton, seules des expériences complémentaires permettraient de déterminer si ces résultats sont transposables à la sorption de l'uranyle. Ces résultats mettent en évidence la nécessité de réaliser conjointement la modélisation des sauts de sorption et des mesures directes des chaleurs mises en jeu afin de mieux appréhender les phénomènes de sorption d'un point de vue thermodynamique.

Par ailleurs, les données thermodynamiques issues de la modélisation correspondent à des équilibres précis qui ne tiennent pas compte de l'ensemble des processus mis en jeu, en particulier la désolvatation de l'uranyle et l'état de protonation du site sur lequel l'uranyle se sorbe ne sont pas pris en compte. En effet, les grandeurs thermodynamiques associées à la formation des entités de surface $(\equiv\text{LaOH})_2\text{UO}_2^{3+}$ et $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+$ sont définies dans le cas où l'uranyle se sorbe sur le site $\equiv\text{LaOH}$ protoné ($\equiv\text{LaOH}^{+0,5}$) sans libération de proton et sur le site $\equiv\text{POH}$ protoné ($\equiv\text{POH}^{+0,5}$) avec libération de protons (Tableau III-11). Bien que le site déprotoné $\equiv\text{LaO}^{-0,5}$ soit minoritaire par rapport au site protoné $\equiv\text{LaOH}^{+0,5}$, il n'y a pas d'ambiguïté quant à la définition de l'équilibre menant à la formation de l'espèce $(\equiv\text{LaOH})_2\text{UO}_2^{3+}$. En revanche, la formation de l'espèce $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+$ peut se produire soit par l'équilibre défini lors de la modélisation soit par sorption de l'uranyle sur le site $\equiv\text{POH}$ déprotoné ($\equiv\text{PO}^{-0,5}$) (Tableau III-13). Aussi, il peut y avoir une ambiguïté sur l'état de protonation du site de surface $\equiv\text{POH}$ au moment de la sorption. En effet, la sorption de l'uranyle pourrait se produire sur le site le site $\equiv\text{PO}^{-0,5}$ bien qu'il soit très minoritaire par rapport au site protoné à pH = 2,5 unités. Nous avons donc soustrait deux fois la valeur du logarithme de la constante d'équilibre de déprotonation (déterminée au chapitre II) au logarithme de la constante d'équilibre de la sorption sur le site protoné pour chaque

température et appliqué la loi de Van't Hoff aux constantes ainsi corrigées ($\log K_{\equiv\text{PO}-0,5,\text{Uc}}$, Tableau III-12) pour calculer la variation d'enthalpie associée à la réaction de sorption de l'uranyle sur le site déprotoné (Tableau III-13).

Tableau III-12 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés aux réactions de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 obtenus par modélisation des sauts de sorption en milieu NaClO_4 $\log K_{\equiv\text{PO}-0,5,\text{U}}$ et corrigé de l'équilibre de déprotonation $\log K_{\equiv\text{PO}-0,5,\text{Uc}}$, aux différentes températures.

Température °C	$\log K_{\equiv\text{PO}-0,5,\text{U}}$ $2\equiv\text{POH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log K_{\equiv\text{PO}-0,5,\text{Uc}}$ $2\equiv\text{PO}^{-0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+$
25	1,7	7,9
50	1,1	8,1
80	0,8	8,6
95	0,5	8,7

La variation d'enthalpie ainsi obtenue est positive (26 kJ.mol^{-1}) indiquant un caractère endothermique. Ce résultat n'est pas cohérent avec l'évolution de l'espèce $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+$ observée lors des analyses spectroscopiques réalisées en fonction de la température. En effet, ces expériences indiquaient que la formation de ce complexe est défavorisée par une élévation de la température. L'ambiguïté semble donc être levée sur l'état de protonation du site de surface $\equiv\text{POH}$ sur lequel a lieu la sorption de l'uranyle en milieu NaClO_4 : UO_2^{2+} se sorberait sur le site $\equiv\text{POH}^{+0,5}$ (forme majoritaire du site $\equiv\text{POH}$) et cette réaction serait accompagnée de la libération de protons. Cependant, les valeurs ainsi calculées ne tiennent pas compte de l'ensemble des processus, en particulier de la désolvatation de l'uranyle.

Tableau III-13 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H^\circ$) associées à la sorption de l'uranyle sur le site $\equiv\text{POH}$ protoné et déprotoné obtenues par application de la loi de Van't Hoff.

Réaction	$\Delta_r H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$
$2\equiv\text{POH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+$	-35
$2\equiv\text{PO}^{-0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+$	26

Afin de conclure sur l'origine des différences observées entre les enthalpies mesurées par calorimétrie et les enthalpies calculées, il conviendrait de réaliser des mesures calorimétriques supplémentaires dans d'autres conditions de pH et de quantifier les différentes

contributions (sorption de l'uranyle, "mise en équilibre" du solide avec la solution, désolvatation de l'uranyle, ...).

➤ Données recensées dans la littérature

Quelques travaux rapportent les constantes d'équilibre associées à la sorption de l'uranyle sur des composés phosphatés^[1,3,17,20,32] mais peu d'entre eux se sont intéressés à l'influence de la température et à la détermination des enthalpies associées au phénomène de sorption. Seule une étude rapporte la détermination des constantes d'équilibre associées au phénomène de sorption de l'uranyle sur la monazite^[1]. Ces auteurs ont modélisé les sauts de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 obtenus à 25°C en milieu KNO_3 à 0,5 M en utilisant les modèles à capacité constante et 2-pK. Ils rapportent que l'uranyle se sorbe sous la forme UO_2^{2+} et UO_2NO_3^+ sur le site $\equiv\text{POH}$ et que la sorption des deux espèces se produit sans libération de proton, les constantes d'équilibre s'élevant respectivement à 9,4 et 9,7. Ces résultats montrent une nouvelle fois la différence de comportement des composés synthétiques et l'influence des conditions expérimentales^[32]. Drot *et al.*^[17] rapportent que la sorption de l'uranyle sous les formes UO_2^{2+} et UO_2NO_3^+ s'accompagne de la libération de protons et a lieu sur le site phosphate de ZrP_2O_7 et sur les deux sites phosphates de $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. N. Finck^[20] a quant à lui étudié l'influence de la température sur la sorption de l'uranyle sur ZrP_2O_7 . Cet auteur rapporte que la sorption de l'uranyle sur le site zirconium a lieu sans libération de proton alors que la sorption sur le site phosphate s'accompagne de la libération de proton. Ce même auteur a observé une augmentation des constantes d'équilibre de sorption à plus haute température et rapporte des variations d'enthalpies de 34 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 24 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la sorption sur les sites zirconium et phosphate respectivement. Almazan-Torrez *et al.*^[3] ont étudié le comportement de l'uranyle vis-à-vis d'un oxophosphate de zirconium en fonction de la température. Ces auteurs rapportent que la sorption de l'uranyle sur les sites $\equiv\text{ZrOH}$ n'est pas influencée par une élévation de température entre 25°C et 90°C et qu'elle n'est pas accompagnée de la libération de proton. Au contraire, ces mêmes auteurs indiquent que la sorption de l'uranyle s'accompagne de la libération de protons et qu'elle est endothermique lorsqu'elle a lieu sur les groupements phosphates du matériau. Les variations d'enthalpies s'élevant à 0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 58 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les réactions de sorption sur les sites $\equiv\text{ZrOH}$ et $\equiv\text{POH}$ respectivement. Ces études semblent indiquer que la sorption de l'uranyle sur des composés phosphatés est en générale endothermique contrairement aux résultats obtenus dans cette étude sur LaPO_4 . Les études de la sorption de différents cations sur

plusieurs substrats en fonction de la température recensées dans la littérature rapportent généralement que la sorption est favorisée par une augmentation de la température ^[3336]. Cependant, plus récemment, García-Rosales *et al.* ^[5] ont étudié la sorption de l'uranyle sur SrTiO₃, ces auteurs rapportent une augmentation de la constante d'équilibre associée à la formation du complexe de surface $[(\equiv\text{SrOH})(\equiv\text{TiOH})\text{UO}_2]^{2+}$ et au contraire une diminution dans le cas de la formation de $[(\equiv\text{TiOH})(\equiv\text{TiO})\text{UO}_2]^{2+}$. D'autres auteurs ont quant à eux déterminé les variations d'enthalpies associées aux phénomènes de sorption par mesure directe des chaleurs mises en jeu ^[20-41]. N. Finck ^[20] a étudié l'influence de la température sur la sorption de l'uranyle et de l'euporium sur ZrP₂O₇. Cet auteur a déterminé l'enthalpie associée à chacun de ces phénomènes par deux méthodes : la première méthode consiste en une mesure directe de la chaleur associée à la réaction de sorption par microcalorimétrie, la seconde méthode consiste à modéliser les sauts de sorption obtenus à différentes températures et à calculer l'enthalpie en appliquant la loi de Van't Hoff aux constantes obtenues. Concernant la sorption de l'uranyle, cet auteur a ainsi obtenu une enthalpie très faible qui se situe dans l'incertitude expérimentale par microcalorimétrie et une enthalpie s'élevant à 58 kJ.mol⁻¹ par calcul. Pour l'euporium, bien que les ordres de grandeurs relatifs des enthalpies de sorption sur chacun des sites obtenus par microcalorimétrie (7 kJ.mol⁻¹ et 14 kJ.mol⁻¹ sur les sites zirconium et phosphate respectivement) soit en accord avec ceux obtenus par calcul (39 kJ.mol⁻¹ et 88 kJ.mol⁻¹ respectivement), les enthalpies mesurées sont significativement supérieures à celles calculées. D'autres auteurs indiquent que de bons résultats peuvent être déduits de la loi de Van't Hoff à l'issue d'une étude microcalorimétrique de la rétention de Cs⁺ sur une Na-Montmorillonite ^[39]. Lantenois *et al.* ^[40] ont déterminé à l'aide d'expériences de microcalorimétrie les variations d'enthalpies mises en jeu lors de la sorption du plomb (0 kJ.mol⁻¹) et du cadmium (20 kJ.mol⁻¹) sur une silice. Ces auteurs indiquent par ailleurs que l'enthalpie libre obtenue pour la réaction de sorption du cadmium (- 55 kJ.mol⁻¹) est en accord avec les données de la littérature (- 68 kJ.mol⁻¹). Pochard *et al.* ^[41] rapportent des enthalpies de sorption de BaCl₂ et CaCl₂ à la surface d'une hématite chargée négativement (pH = 10,4) valant respectivement, - 9,6 kJ.mol⁻¹ et - 6,5 kJ.mol⁻¹. L'analyse des données avait permis de conclure que les cations Ba²⁺ et Ca²⁺ forment des complexes de sphère interne par des réactions endothermiques, bien que les mesures indiquent des réactions exothermiques : l'explication était une forte contribution exothermique de la coadsorption des ions OH⁻ et Cl⁻. Ces conclusions étaient confortées par le caractère endothermique de la sorption du calcium sur TiO₂, ou encore du cadmium (13 kJ.mol⁻¹), du nickel (30 kJ.mol⁻¹) et du zinc (49 kJ.mol⁻¹) sorbés sur une hématite, valeurs

rapportées dans la littérature. Bien que la majorité des données recensées dans la littérature rapportent que la sorption est un phénomène endothermique, quelques études attribuent un caractère exothermique à ce phénomène comme cela semble être le cas dans la présente étude.

➤ Discussions

L'ensemble des résultats recensés dans la littérature met en évidence que bien que la majorité des études de sorption réalisées en température rapportent que ce phénomène est généralement endothermique, l'influence de la température est fonction de l'espèce sorbée et du substrat considéré. Par ailleurs, l'exploitation des données expérimentales issues de la microcalorimétrie est complexe, les conditions opératoires doivent être bien définies et les corrections telles que la soustraction de l'enthalpie associée à la "mise en équilibre" du solide avec la solution à l'enthalpie "brute" doivent être effectuées en prenant en considération les conditions expérimentales initiales et finales (variation de pH). La calorimétrie permet d'accéder à une enthalpie globale qui comprend plusieurs phénomènes : la sorption, la "mise en équilibre" du solide avec la solution qui ne peut pas être soustraite ou additionnée sans analyser avec soin les conditions expérimentales. Par ailleurs, les différences observées entre les enthalpies calculées à partir de la dépendance en température des constantes d'équilibre et mesurée par microcalorimétrie pourraient provenir de l'intervention de mécanismes réactionnels plus complexes que ne le laissent supposer les équations décrites dans le Tableau III-11. La désolvatation partielle de l'uranyle au cours du processus de sorption et la neutralisation des protons libérés par la sorption devront peut-être également être prises en compte. De plus, les enthalpies calculées sont des grandeurs standards au contraire des enthalpies mesurées qui sont dépendantes des conditions expérimentales. En effet, les ions constitutifs de l'électrolyte sont considérés comme indifférents lors de la simulation des données expérimentales, le code de calcul ne prend pas en compte la présence de ces ions au contraire des chaleurs mesurées par calorimétrie qui permettent d'accéder à une chaleur globale incluant un ensemble de phénomènes dont les interactions électrostatiques. Les enthalpies calculées sont par ailleurs dépendantes du modèle choisi pour décrire la répartition des ions à l'interface solide-solution aqueuse et la charge de surface du matériau. Aussi, la comparaison entre les données issues de la modélisation et celles obtenues par mesures calorimétriques n'est pas si simple qu'on pourrait l'envisager en première approche. Cependant, les mesures calorimétriques comme les données issues de la modélisation indiquent que la sorption de l'uranyle sur la monazite en milieu NaClO_4 est un phénomène

globalement exothermique. Des mesures supplémentaires de chaleurs à différents pH devront être réalisées afin de mieux appréhender les phénomènes participant à la chaleur globale mesurée et quantifier avec exactitude les variations d'enthalpie mises en jeu.

III.1.4.2.2. Milieu NaNO_3 :

En milieu NaNO_3 , UO_2^{2+} et UO_2NO_3^+ se sorbent à la surface de la monazite et les proportions de chacune des entités formées sont dépendantes du pH et de la température. La sorption peut avoir lieu sur des sites protonés ou déprotonés, aussi des tests ont été effectués afin de déterminer si la sorption des deux espèces de l'uranyle sur chacun des deux sites de surface s'accompagne ou non de la libération de protons. Le meilleur ajustement a été obtenu lorsque la sorption de l'espèce UO_2^{2+} s'accompagne de la déprotonation des sites et que la sorption de l'espèce UO_2NO_3^+ ne s'accompagne pas de la libération de proton. Les réactions de sorption considérées et le nom des constantes d'équilibre associées figurent dans le Tableau III-14. Les constantes obtenues par modélisation aux différentes températures sont indiquées sur le Tableau III-15 et les modélisations des sauts de sorption sont présentées sur la Figure III-15.

Tableau III-14 : Réactions de sorption en milieu NaNO_3 et notation des constantes d'équilibre associées

Equilibre	Constante d'équilibre
$2\equiv\text{LaOH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{LaO})_2\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+$	$K_{\equiv\text{LaO}-0,5,\text{U}}$
$2\equiv\text{POH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+$	$K_{\equiv\text{PO}-0,5,\text{U}}$
$2\equiv\text{LaOH}^{+0,5} + \text{UO}_2\text{NO}_3^+ \leftrightarrow (\equiv\text{LaOH})_2\text{UO}_2\text{NO}_3^{2+}$	$K_{\equiv\text{LaOH}+0,5,\text{UN}}$
$2\equiv\text{POH}^{+0,5} + \text{UO}_2\text{NO}_3^+ \leftrightarrow (\equiv\text{POH})_2\text{UO}_2\text{NO}_3^{2+}$	$K_{\equiv\text{POH}+0,5,\text{UN}}$

La Figure III-15 indique qu'à 25°C, les entités $(\equiv\text{LaOH})_2\text{UO}_2\text{NO}_3^{2+}$ et $(\equiv\text{POH})_2\text{UO}_2\text{NO}_3^{2+}$ sont majoritaires pour des pH inférieurs à environ 2,8. La sorption de UO_2^{2+} sur les deux sites de LaPO_4 augmente avec le pH et devient significative à partir d'environ 1,8 unités. Lorsque la température augmente, les proportions en entités $(\equiv\text{LaOH})_2\text{UO}_2\text{NO}_3^{2+}$ et $(\equiv\text{POH})_2\text{UO}_2\text{NO}_3^{2+}$ diminuent au profit des entités $(\equiv\text{LaO})_2\text{UO}_2^+$ et $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+$ et ne se sorbent plus significativement à 95°C.

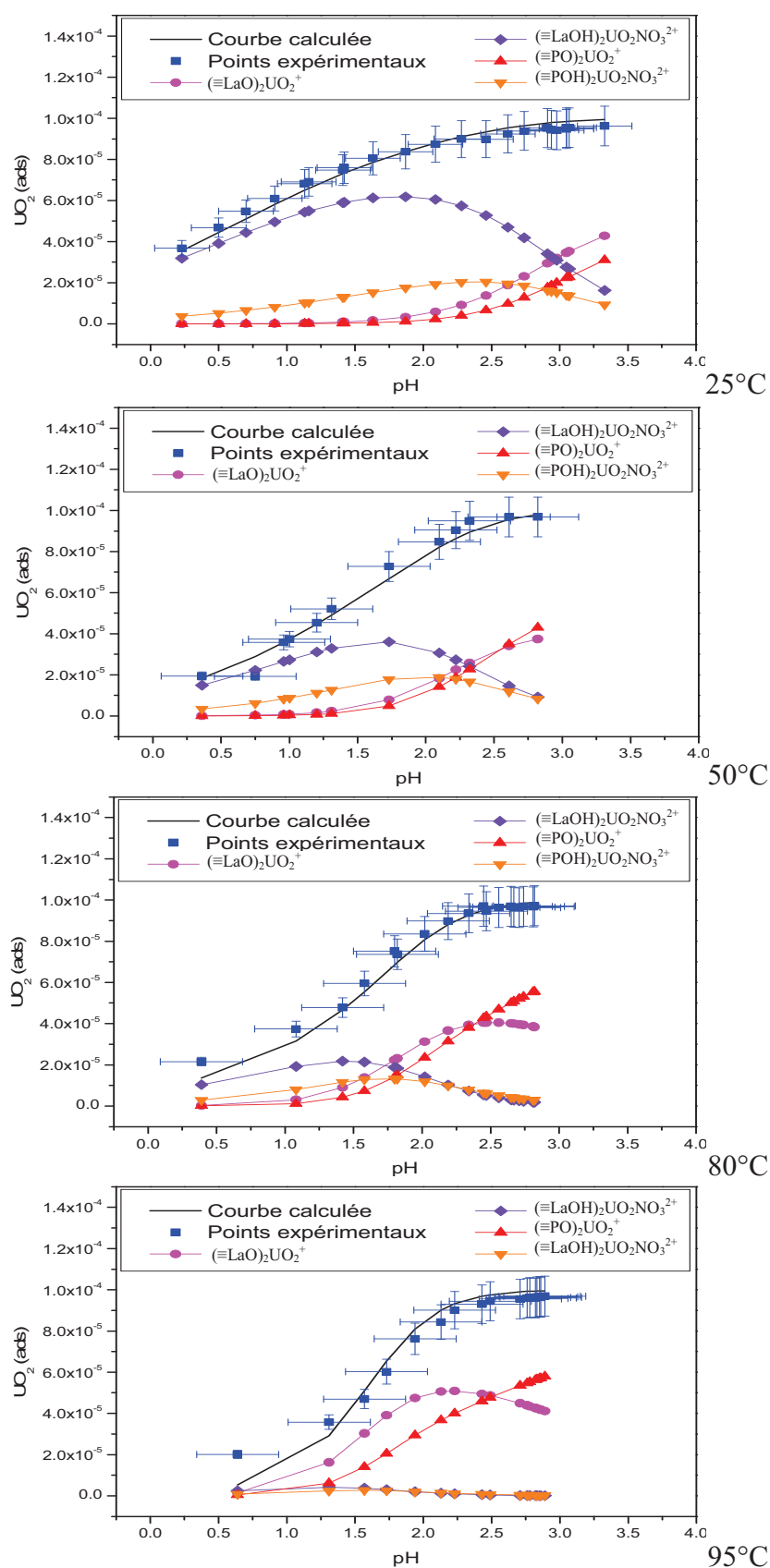


Figure III-15 : Modélisations des sauts de sorption de l'uranyle sur $LaPO_4$ ($m/V = 20 \text{ g.L}^{-1}$) en milieu $NaNO_3$ 1 M entre 25°C et 95°C.

Tableau III-15 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés aux réactions de sorption de l'uranyle sur LaPO_4 obtenus par modélisation des sauts de sorption en milieu NaNO_3 aux différentes températures.

Température °C	$\log K_{\equiv\text{LaO}-0,5,\text{U}}$	$\log K_{\equiv\text{LaOH}+0,5,\text{UN}}$	$\log K_{\equiv\text{PO}-0,5,\text{U}}$	$\log K_{\equiv\text{POH}+0,5,\text{UN}}$	WSOS/DF
25	1,8	7,2	0,4	5,7	1
50	1,9	6,5	0,6	5,1	3
80	2,1	6,2	0,8	4,9	3
95	2,2	5,0	0,9	4,0	6

Les courbes calculées et les données expérimentales montrent un bon accord sur l'intervalle de température étudié. L'ajustement est de moins bonne qualité pour des pH très acides (< 1 unité) lorsque la température augmente. Cependant, les résultats obtenus rendent compte des données spectroscopiques : la sorption de UO_2NO_3^+ sur la monazite est un phénomène exothermique qui devient négligeable à 95°C. La sorption de UO_2^{2+} a lieu aux pH correspondant aux taux de sorption les plus élevés (pH les moins acides) à 25°C et se sorbe sur toute la gamme de pH considérée lorsque le pH augmente. Par ailleurs, l'évolution des concentrations en entités formées est en accord avec l'évolution des facteurs pré-exponentiels associés aux temps de vie obtenus lors des expériences de SLRT. Ces données confirment l'identification des sites $\equiv\text{LaOH}$ et $\equiv\text{POH}$ déduite en milieu NaClO_4 .

Les constantes thermodynamiques ont été déterminées à partir de l'évolution des constantes d'équilibre en fonction de la température en utilisant la loi de Van't Hoff, les données obtenues sont résumées dans le Tableau III-16.

Tableau III-16 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H^\circ$) et d'entropie ($\Delta_r S^\circ$) obtenues par application de la loi de Van't Hoff aux données issues de la modélisation des sauts de sorption en milieu NaNO_3 .

Réaction	$\Delta_r H$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S$ (J.K.mol ⁻¹)
$2\equiv\text{LaOH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{LaO})_2\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+$	13	77
$2\equiv\text{POH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+$	15	58
$2\equiv\text{LaOH}^{+0,5} + \text{UO}_2\text{NO}_3^+ \leftrightarrow (\equiv\text{LaOH})_2\text{UO}_2\text{NO}_3^{2+}$	-48	-25
$2\equiv\text{POH}^{+0,5} + \text{UO}_2\text{NO}_3^+ \leftrightarrow (\equiv\text{POH})_2\text{UO}_2\text{NO}_3^{2+}$	-49	-55

Les constantes d'équilibre correspondant aux réactions de sorption de UO_2NO_3^+ sur chacun des sites diminuent lorsque la température augmente indiquant que ces réactions

présentent un caractère exothermique. Au contraire, la sorption de UO_2^{2+} présente un caractère endothermique, en effet, les constantes d'équilibre de la sorption de cette espèce sur chacun des deux sites augmentent avec l'augmentation de la température. Cependant, comme en milieu NaClO_4 , on pourrait être tenté de corriger les constantes d'équilibre associées à la sorption de l'uranyle UO_2^{2+} sur chacun des sites de la déprotonation des sites de surface. En effet, l'on peut envisager que la sorption de cette espèce a lieu directement sur les sites de surface déprotonés. Les données corrigées de deux fois le déprotonation de sites de surface sont présentées dans le Tableau III-17. La variation d'enthalpie associée aux réactions de sorption de l'espèce UO_2^{2+} sur chacun des sites de surface dans les deux cas de figure (sorption sur les sites protonés ou déprotonés) sont présentés dans le Tableau III-18.

Tableau III-17 : Logarithmes des constantes d'équilibre associés aux réactions de sorption de l'espèce UO_2^{2+} sur les sites déprotonés de LaPO_4 .

Température °C	$\log K_{\text{LaO-0,5c,U}}^{2\equiv\text{LaO}^{-0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{LaO})_2\text{UO}_2^+}$	$\log K_{\text{PO-0,5c,U}}^{2\equiv\text{PO}^{-0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+}$
25	5,2	6,6
50	5,3	7,6
80	5,4	8,6
95	5,6	9,1

Quel que soit la réaction envisagée, la sorption de l'espèce UO_2^{2+} sur chacun des sites présente un caractère endothermique (en accord avec les analyses spectroscopiques). Aussi, l'ambiguïté persiste quant à la réaction qui se produit véritablement.

Il conviendrait de réaliser des mesures calorimétriques dans différentes conditions de pH et de température afin de déterminer si la loi de Van't Hoff est applicable ou non à ces réactions. Ces expériences feront l'objet de prochains travaux.

Tableau III-18 : Variations d'enthalpie ($\Delta_r H^\circ$) associées à la sorption de l'uranyle sur les sites de surface protonés et déprotonés obtenues application de la loi de Van't Hoff.

Réaction	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
$2\equiv\text{LaOH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{LaO})_2\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+$	13
$2\equiv\text{LaO}^{-0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{LaO})_2\text{UO}_2^+$	10
$2\equiv\text{POH}^{+0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+$	15
$2\equiv\text{PO}^{-0,5} + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+$	74

➤ **Résumé :**

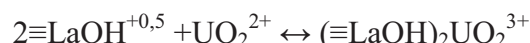
En milieu NaClO_4 , les simulations des sauts de sorption et les mesures calorimétriques indiquent que la sorption de l'espèce UO_2^{2+} sur LaPO_4 est un phénomène exothermique. En revanche, en milieu NaNO_3 , les constantes associées à ces réactions augmentent indiquant un phénomène endothermique.

Par ailleurs, dans le milieu de référence UO_2^{2+} se sorbe sur les sites $\equiv\text{LaOH}^{+0,5}$ et $\equiv\text{POH}^{+0,5}$, la sorption sur le site $\equiv\text{POH}^{+0,5}$ s'accompagnant de la libération de protons contrairement à la sorption sur le site $\equiv\text{LaOH}^{+0,5}$. En milieu NaNO_3 , une ambiguïté persiste sur l'état de protonation des sites de surface lors de la sorption de UO_2^{2+} . En effet, nous ne sommes pas parvenu à déterminer si la sorption de cette espèce a lieu avec ou sans déprotonation des sites de surface $\equiv\text{LaOH}^{+0,5}$ et $\equiv\text{POH}^{+0,5}$.

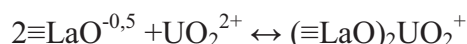
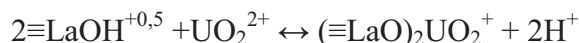
➤ **Comparaison des données thermodynamiques obtenues dans les deux milieux :**

Sorption de l'espèce UO_2^{2+} sur le site $\equiv\text{LaOH}$:

En milieu NaClO_4 , la sorption de UO_2^{2+} présente un caractère exothermique et est décrite par l'équilibre suivant :

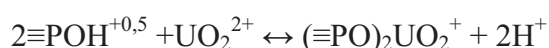


En milieu NaNO_3 , la sorption de cette espèce présente un caractère endothermique et l'espèce formée ($(\equiv\text{LaO})_2\text{UO}_2^+$) n'est pas la même que dans l'électrolyte de référence ($(\equiv\text{LaOH})_2\text{UO}_2^{3+}$). L'ambiguïté sur l'état de protonation du site $\equiv\text{XOH}$ ne peut donc pas être levée et la réaction peut être décrite selon les deux équilibres suivants :

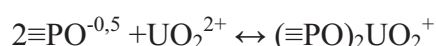


Sorption de l'espèce UO_2^{2+} sur le site $\equiv\text{POH}$:

En milieu NaClO_4 , la sorption de UO_2^{2+} présente un caractère exothermique et est décrite par l'équilibre suivant :



En milieu NaNO_3 , la sorption de cette espèce présente un caractère endothermique et l'espèce formée est identique à celle formée dans le milieu de référence ($(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^+$). L'état de surface de la monazite n'étant pas modifié en milieu NaNO_3 par rapport au milieu de référence (même pH_{PCN}), la différence de comportement thermodynamique (endo- ou exothermique) entre les deux milieux pourrait s'expliquer par un mécanisme réactionnel différent :



Le milieu NaNO_3 , bien qu'il ne modifie pas l'état de surface de la monazite par rapport au milieu de référence, influence donc significativement le comportement de l'uranyle. En effet, la même espèce UO_2^{2+} n'adopte pas le même comportement vis-à-vis de la monazite. L'étude du comportement acido-basique de la monazite dans chacun des milieux a permis de mettre en évidence l'intervention de contributions électrostatiques non négligeables. Ces phénomènes électrostatiques pourraient expliquer les différences de comportement de l'espèce UO_2^{2+} vis-à-vis du matériau. Par ailleurs, les deux milieux se différencient également par la modification de la spéciation en solution et par la présence de deux entités de surface supplémentaires en milieu NaNO_3 par rapport au milieu de référence. La sorption de UO_2NO_3^+ modifie l'environnement chimique des sites sur lesquels se sorbe UO_2^{2+} , cette modification pourrait participer à la différence de comportement de l'uranyle aquo vis-à-vis de la monazite. Des expériences de mesure de chaleur par microcalorimétrie dans des conditions de pH favorisant l'une ou l'autre des espèces en solution ainsi que des expériences à d'autres forces ioniques permettant de modifier les proportions de chacune des espèces en solution permettraient de conclure quant aux mécanismes intervenant dans les processus de sorption et d'expliquer les différences de comportement observées entre les deux milieux.

CONCLUSION

Les entités formées à la surface d'un matériau à l'issue d'expériences de sorption en milieu NaClO_4 et NaNO_3 ont été identifiées en alliant une étude macroscopique et microscopique. En revanche, en milieu Na_2SO_4 , il a été déterminé que deux entités étaient formées cependant les données microscopiques n'ont pas permis de les identifier précisément. Par ailleurs, les modélisations des sauts de sorption ont permis de déterminer l'évolution des constantes d'équilibre associées aux réactions de sorption en rendant compte des données

structurales. En milieu NaClO_4 , pour lequel des mesures de chaleurs de sorption ont été réalisées par microcalorimétrie de mélange, les enthalpies obtenues par application de la loi de Van't Hoff aux constantes d'équilibre issues de la modélisation ne rendent pas compte des données expérimentales.

En milieu NaClO_4 , la sorption de l'uranyle aboutit à la formation des complexes de surface $(\equiv\text{LaOH})_2\text{UO}_2^{3+}$ et $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2^{+}$. L'étude calorimétrique et la modélisation ont permis de mettre en évidence que la sorption de UO_2^{2+} sur chacun des sites présente un caractère exothermique en milieu NaClO_4 . En revanche, la modélisation des sauts de sorption indique que la sorption de l'espèce UO_2^{2+} en milieu nitrate présente un caractère endothermique. Cette modification du comportement de UO_2^{2+} vis-à-vis de LaPO_4 pourrait provenir de l'intervention de phénomènes électrostatiques consécutifs à la sorption de $\text{UO}_2\text{NO}_3^{+}$ qui modifie l'environnement chimique des complexes formés lors de la sorption de UO_2^{2+} . Par ailleurs, la différence de comportement de cette espèce pourrait également être due à la modification des mécanismes mis en jeu. La sorption de l'espèce $\text{UO}_2\text{NO}_3^{+}$ présente quant à elle un caractère exothermique et les complexes de surface formés sont $(\equiv\text{LaOH})_2\text{UO}_2\text{NO}_3^{2+}$ et $(\equiv\text{POH})_2\text{UO}_2\text{NO}_3^{2+}$. En milieu Na_2SO_4 , deux complexes sont formés : $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ (aq) ou $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ se sorbent sur chacun des sites de surface.

Les mesures de chaleurs réalisées en milieu NaClO_4 montrent que l'analyse des données calorimétriques est complexe. Les phénomènes de sorption de l'uranyle sur la monazite sont plus exothermiques lorsque la température augmente, la diminution des enthalpies pourrait venir d'une variation de la capacité calorifique indiquant que la loi de Van't Hoff ne peut être appliquée à ces réactions. Cependant, la valeur de la capacité calorifique ainsi obtenue est très élevée et cette valeur devra être vérifiée. La calorimétrie donne accès à l'enthalpie globale incluant plusieurs phénomènes. Des études complémentaires devront être réalisées afin de mieux appréhender les différents processus mis en jeu lors des expériences de sorption. Par ailleurs, la sorption de l'uranyle en milieu NaNO_3 et Na_2SO_4 devra également faire l'objet d'une étude calorimétrique complète en fonction de la température et du pH.

Les chapitres précédents et la première partie de ce chapitre ont permis de décrire la démarche adoptée dans ce travail pour étudier les phénomènes de sorption. L'influence du pH, du milieu et de la température sur ces phénomènes a été mise en évidence à l'aide d'un matériau méthodologique, la monazite. La magnétite est l'un des principaux produits de corrosion des composants en acier au carbone du poste d'eau du circuit secondaire des REP. ^[29] mais également des colis métalliques dans lesquels il est envisagé de stocker les

déchets radioactifs^[42,43]. Il est donc fondamental de mieux comprendre les phénomènes pouvant se produire entre ce matériau et le milieu environnant (ions présents, pH mais aussi température). La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'uranyle sur la magnétite.

III.2. APPLICATION A LA MAGNETITE : ETUDE PRELIMINAIRE

La magnétite est un composé complexe, en effet le fer y est présent à deux degrés d'oxydation différents et des phénomènes d'oxydo-réduction peuvent intervenir. D'autre part, la solubilité de ce matériau rend l'étude de sa mise en suspension plus délicate. De plus, une étude spectroscopique par SLRT, similaire à celle menée sur les échantillons de monazite sorbés, est exclue dans le cas de la magnétite en raison de sa couleur noire. Aussi, l'identification des entités de surface ne peut être réalisée par cette méthode. Ce paragraphe n'a pas pour ambition de présenter une étude complète de la sorption de l'uranyle sur la magnétite mais de mettre en évidence les difficultés d'une telle étude et les paramètres qu'il est important de prendre en compte. Seuls les résultats préliminaires de l'étude (pH de point de charge nulle dans un milieu de référence, position et allure des sauts de sorption, mesures préliminaires de chaleurs d'hydratation et de sorption par microcalorimétrie,...) sont présentés ici. Un bref résumé des données recensées dans la littérature sur les principales propriétés de la magnétite pouvant influencer les phénomènes de sorption sera également présenté.

Il a été décidé d'utiliser une magnétite commerciale afin d'avoir le degré de pureté le plus important possible. La magnétite choisie provient de chez *Alfa Aesar*, cette magnétite a déjà fait l'objet d'études de sorption et est donc parfaitement caractérisée d'un point de vue physico-chimique et acido-basique.

III.2.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

Cette partie a pour objectif de résumer très succinctement les principales propriétés physico-chimiques de la magnétite. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer à l'annexe IV et à la littérature référencée.

La magnétite utilisée est un composé commercial de chez *Alfa Aesar* dont le degré de pureté annoncé est supérieur à 99,997 %. La surface spécifique de cette même magnétite a déjà été déterminée dans la littérature^[44,45] par BET par absorption de krypton. Ces auteurs rapportant une surface spécifique de $1,68 \pm 0,02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Bien que cette surface spécifique soit

faible, le substrat n'a pas été broyé afin d'en augmenter la réactivité. En effet, nous avons choisi une magnétite commerciale sur laquelle des caractérisations d'un point de vue massif et acido-basique ont déjà été réalisées. Afin de pouvoir s'appuyer sur ces résultats, l'état de surface du matériau ne doit pas être modifié. La magnétite est un **composé complexe, soumis à des phénomènes de dissolution et d'oxydo-réduction** ^[29, 46-50].

III.2.2. PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DE LA MAGNETITE

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés acido-basiques de la magnétite. Cette étape consiste en l'étude du comportement de la magnétite en solution aqueuse exempte de l'uranyle. Comme cela a été mis en évidence lors de l'étude de la monazite, l'étape de caractérisation acido-basique passe par la détermination du point de charge nulle et des constantes d'équilibres des réactions de protonation et de déprotonation des sites de surface mais également par la détermination des enthalpies mises en jeu dans les phénomènes d'hydratation de la magnétite. Dans ce travail, seules les expériences de titrage en masse et de microcalorimétrie ont été effectuées.

III.2.3. POINT DE CHARGE NULLE

La position du pH de point de charge nulle est dépendante de l'électrolyte support. Aussi, bien que certains auteurs rapportent cette grandeur, des expériences de titrages en masse ont été effectuées afin de déterminer la valeur du pH de point de charge nulle du composé dans les deux milieux choisis pour réaliser cette étude.

➤ Choix de la force ionique

L'étude préliminaire de la sorption de l'uranyle sur la magnétite a été réalisée dans le milieu de référence, NaClO_4 . L'étude a été réalisée pour une force ionique de 0,1 M. Cette force ionique est suffisante pour limiter les variations des coefficients d'activité lors de l'étude des propriétés acido-basiques de la magnétite ainsi que durant l'étude de la sorption de l'uranyle (saut de sorption et expériences de calorimétrie). En effet, le pH de point de charge nulle de la magnétite se situe dans une gamme de pH proche de la neutralité d'après les données rapportées dans la littérature ^[6,28,44,45,51-53], par ailleurs les sauts de sorption de l'uranyle sur les oxydes se situent généralement à des pH proches du point de charge nulle ^[2,5,6,7], aussi une force ionique de 0,1 M est suffisante.

➤ Titrages en masse

Le protocole mis en œuvre est le même que celui adopté lors de la détermination du pH de point de charge nulle de la monazite à la différence que l'ensemble des expériences ont été réalisées sous une atmosphère d'argon afin d'éviter l'oxydation de la magnétite et la fixation d'espèces carbonatées. Les titrages en masse ont été réalisés à 25°C et 80°C en milieu NaClO_4 à 0,1 M. L'incertitude expérimentale sur la mesure du pH de point de charge nulle a été estimée à 0,2 unité pH à 25°C et à 0,3 unité pH à 80°C. La Figure III-16 présente l'évolution du pH lorsque 10 mL d'une solution de NaClO_4 à 0,1 M sont mis au contact d'une masse croissante de magnétite à 25°C.

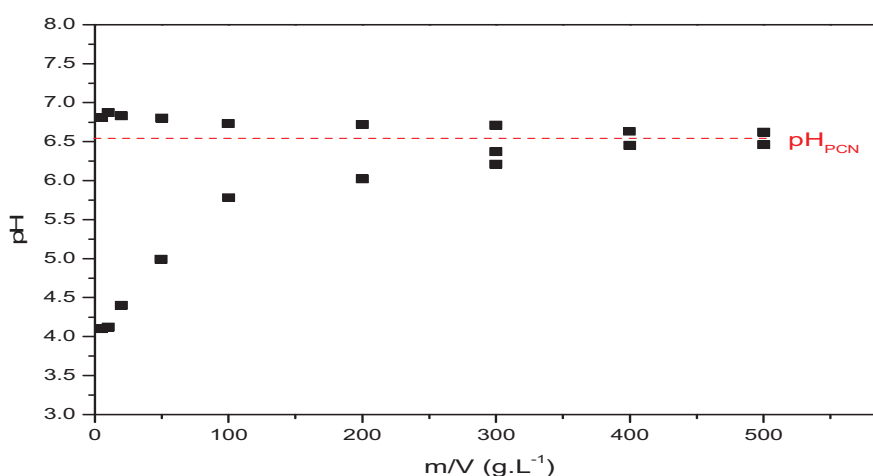


Figure III-16 : Titrage en masse de la magnétite obtenue à 25°C. Evolution du pH en milieu NaClO_4 à 0,1 M lorsque la masse augmente. (m/V représente le rapport entre la masse de magnétite et le volume de solution).

Le pH de point de charge nulle de la magnétite en milieu NaClO_4 à 0,1 M se situe à $6,5 \pm 0,2$ unités à 25°C et est atteint lorsque le rapport masse sur volume de solution s'élève à environ 400 g.L^{-1} . Lorsque la température augmente le pH de point de charge nulle diminue conformément aux données recensées dans la littérature^[28,29,45,53] et s'élève à $6,2 \pm 0,3$ unités à 80°C. C. Mansour^[29] rapporte un pH_{PCN} de 6,4 et 5,8 unités à 25°C et 80°C respectivement en milieu KCl à 10^{-2} M et Barale *et al.*^[45] rapportent quant à eux un pH_{PCN} de 6,2 et 5,5 unités aux mêmes températures et dans le même milieu.

Par ailleurs, certains auteurs^[28,29,45] ont montré que l'évolution du pH de neutralité de l'eau (1/2 pKe) en fonction de la température est comparable à la variation du pH de point de charge nulle de la magnétite.

III.2.4. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE L'ENTHALPIE D'HYDRATATION

La démarche suivie pour étudier la sorption de l'uranyle sur la magnétite étant la même que celle adoptée lors de l'étude de son interaction avec la monazite, des mesures expérimentales des chaleurs associées au phénomène d'hydratation de la surface de la magnétite ont été mises en œuvre. Les mesures préliminaires ont été effectuées en suivant un protocole identique à celui adopté lors de l'étude de l'hydratation de la monazite. Les premiers résultats montrent que l'hydratation de la magnétite est un phénomène exothermique. Les thermogrammes obtenus à 30°C et 80°C lors de l'hydratation de la magnétite par une solution de NaClO_4 à force ionique 0,1 M pour un pH final d'environ 4,0 unités sont présentés sur la Figure III-17.

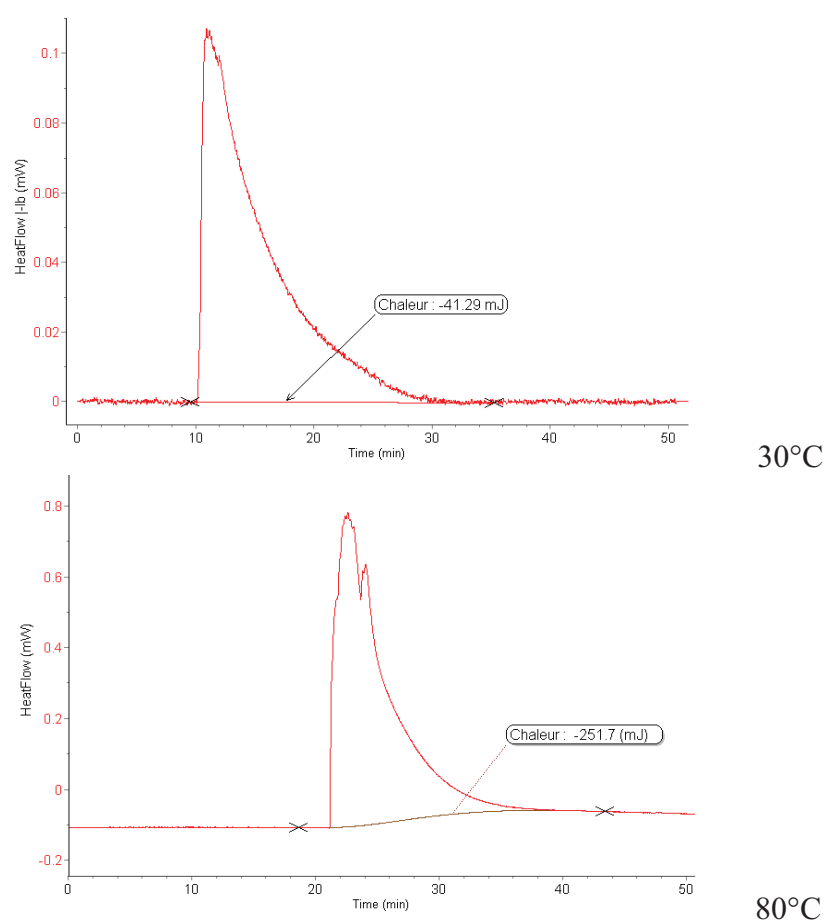


Figure III-17 : Thermogrammes obtenus lors de la mise en contact de la poudre de magnétite et de la solution d'électrolyte NaClO_4 à 0,1 M à 30°C et à 80°C. Pour un pH final d'environ 4,0.

Une variation d'enthalpie globale négative s'élevant à $-0,2 \text{ J.g}^{-1}$ et $-2,5 \text{ J.g}^{-1}$ a été obtenue à 30°C et 80°C respectivement. Au pH auquel ont été réalisées les expériences de calorimétrie, l'enthalpie diminue lorsque la température augmente. Ce phénomène a été observé lors des mesures calorimétriques des variations d'enthalpies associées à l'hydratation de la monazite et a été attribué à la contribution de deux réactions de protonation des sites de surface présentant un avancement et des variations d'enthalpies différentes l'une de l'autre. Dans le cas de la magnétite, il est considéré en première approche qu'un seul type de site de surface. Dans le cadre de cette hypothèse, l'évolution de la variation d'enthalpie pourrait être attribuée à une capacité calorifique non nulle comme dans le cas de la réaction de sorption de l'uranyle sur la monazite. Certains auteurs ont déterminées les variations d'enthalpies, d'entropies ainsi que les variations de capacités calorifiques par ajustement des variations du pH de point de charge nulle de la magnétite avec la température : Wesolowski *et al.* [28] rapportent $-32,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $25,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $128 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour ΔH°_{298} , ΔS°_{298} et ΔC_p respectivement, C. Mansour a obtenu des résultats comparables : -24 kJ.mol^{-1} ; $44 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $148 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ respectivement. Si l'on considère une densité de sites de $1,8 \text{ site.nm}^{-2}$ (valeur rapportée dans la littérature [44] pour la même magnétite commerciale en milieu KCl à 10^{-2} M), on obtient $\Delta_r H_{298} \approx -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_{353} \approx -398 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ce qui correspondrait à une variation de capacité calorifique $\Delta C_p \approx -7 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces valeurs correspondent à un phénomène global, aussi pour obtenir la variation d'enthalpie associée à la réaction de déprotonation de la surface il sera nécessaire de réaliser de nouvelles expériences de microcalorimétrie afin d'avoir accès à l'enthalpie de "mise en équilibre" lorsqu'aucun phénomène acido-basique notable n'intervient. Cependant, l'enthalpie obtenue à 25°C est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans la littérature [28,29]. En revanche, la variation de capacité calorifique est significativement plus élevée que celle obtenue par ces auteurs. A ce stade de l'étude, il est difficile de conclure sur l'origine de la diminution importante de l'enthalpie d'hydratation avec la température. Une valeur de ΔC_p très élevée a également été obtenue à l'issue de l'étude de la sorption de l'uranyle sur la monazite, laissant présumer qu'une autre contribution participe à la chaleur dégagée sans pouvoir l'identifier. D'autres mesures devront être réalisées à d'autres pH et pour d'autres températures afin de déterminer l'origine de ce comportement d'une part et les différentes contributions d'autre part.

III.2.5. RESUME

Le pH de point de charge nulle de la magnétite s'élève à 6,5 et 6,2 unités à 25°C et 80°C respectivement. La diminution de ce paramètre a déjà été observé dans la littérature, il a également été mis en évidence que l'évolution du pH de point de charge nulle en fonction de la température était comparable à celle suivit par le 1/2 pK_e de l'eau. Les expériences de calorimétrie ont permis de mettre en évidence que l'hydratation de la magnétite est un processus exothermique conformément aux données de la littérature. Les chaleurs mesurées correspondent à un phénomène global de "mise en équilibre" du solide avec la solution dans lequel il faudra discriminer les réactions acido-basiques et celles correspondant aux phénomènes d'oxydo-réductions et de dissolution du solide qui devront faire l'objet d'une étude complète. Par ailleurs, des expériences de titrages potentiométriques devront être réalisées et les courbes obtenues simulées, afin de compléter cette étude des propriétés acido-basiques de la magnétite et déterminer les constantes d'équilibre associées aux réactions de déprotonation des sites de surface de ce composé.

III.2.6. ETUDE DE LA SORPTION DE L'URANYLE SUR LA MAGNETITE

Dans cette partie sont présentés les diagrammes de spéciation de l'uranyle ainsi que les sauts de sorption de l'uranyle sur la magnétite en milieu NaClO₄ à force ionique 0,1 M aux deux températures étudiées (25°C et 80°C). Par ailleurs, la chaleur associée au phénomène de sorption de l'uranyle a été mesurée par microcalorimétrie de mélange à 30°C.

III.2.6.1. Spéciation en solution

La spéciation en solution de l'uranyle a été étudiée afin de déterminer les espèces potentiellement sorbées à la surface de la magnétite lors des expériences de sorption. Les expériences étant réalisées à une force ionique de 0,1 M, les données thermodynamiques issues de la littérature ^[8,11,14-16] ont été corrigées en utilisant la théorie de Debye-Hückel valables pour des forces ioniques inférieures à 2,5 M et la loi de Van't Hoff. Les diagrammes de spéciation obtenus sont présentés sur la Figure III-18.

A 25°C, l'uranyle aquo UO₂²⁺ est l'espèce majoritaire pour des pH inférieurs à environ 3,0 unités. Au delà de ce pH, des espèces hydroxylées apparaissent. Lorsque la température

augmente, ces espèces apparaissent à des pH plus bas : dès $\text{pH} \approx 2,0$ UO_2OH^+ apparaît, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ apparaissent ensuite.

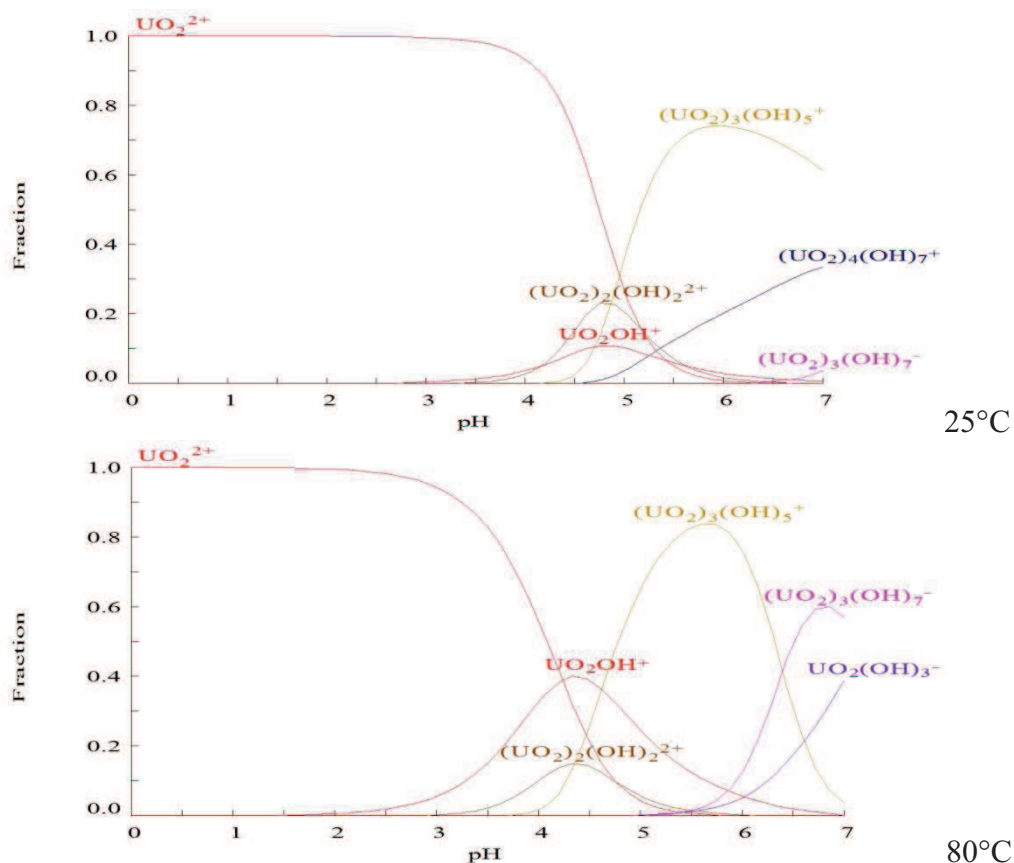


Figure III-18 : Diagrammes de spéciation de l'uranyle en milieu NaClO_4 à force ionique 0,1 M pour $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initiale}} = 10^{-4}$ M, à 25°C et 80°C. (précipitation exclue)

III.2.6.2. Acquisition des sauts de sorption

Dans cette partie sont présentés les sauts de sorption de l'uranyle sur la magnétite en milieu NaClO_4 à 25°C et 80°C. Les expériences ont été réalisées en suivant le même protocole que celui adopté lors de l'acquisition des sauts de sorption sur la monazite à la différence qu'elles ont été réalisées sous atmosphère d'argon

➤ Conditions expérimentales et protocole

L'étape dite d'"hydratation" a consisté à mettre en contact 200 mg de magnétite avec 10 mL de solution d'électrolyte à 0,1 M dont le pH a été ajusté à l'aide de soude ou d'acide perchlorique. La suspension a été mise sous agitation à 45 tours par minutes pendant

24 heures, cette durée suffit à l'atteinte de l'équilibre. Puis, durant l'étape dite de "sorption", 100 μL d'une solution mère d'uranyle à 10^{-2} M préparée à partir de nitrate d'uranyle hexahydraté $\text{UO}_2\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck®) dont la force ionique a été fixée à 0,1 M à l'aide de perchlorate de sodium monohydraté $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Prolabo®) et dont le pH a été ajusté à 2 unités, sont ajoutés à la suspension. L'ensemble est soumis à une agitation à 45 tours par minutes pendant 4 heures. Cette durée est suffisante pour que l'équilibre de sorption soit atteint^[43,48] et permet de limiter la dissolution de la magnétite. Le pH a été mesuré à la température à laquelle l'expérience a été réalisée à l'aide d'une électrode combinée à électrolyte solide et double jonction téflon (Fisher Bioblock®) calibrée en température. La concentration restante dans le surnageant a été déterminée par scintillation liquide α à l'aide d'un système de comptage PACKARD 2700 Tri-Carb® après une étape d'extraction de l'uranyle en suivant le même protocole que lors de l'acquisition des sauts de sorption de l'uranyle sur la monazite.

L'ensemble des expériences a été réalisé sous un flux d'argon et les solutions utilisées ont été préparées avec de l'eau déionisée préalablement soumise à un barbotage sous argon.

Les incertitudes absolues liées à la détermination des taux de sorption sont évaluées à 5 % environ, avec une plus grande imprécision en début et en fin de saut. Les incertitudes associées aux mesures de pH sont estimées à 0,2 unité à 25°C et à 0,3 unité de 80°C et celles liées à la mesure de la température sont estimées à environ 1°C.

➤ Sorption en milieu NaClO_4

La Figure III-19 présente les sauts de sorption de l'uranyle sur la magnétite en milieu NaClO_4 à 0,1 M. Le saut de sorption s'étend de $\text{pH} \approx 3,0$ à $\text{pH} \approx 6,5$ aux deux températures étudiées. Bien que la position du saut de sorption ne soit pas significativement modifiée lorsque la température augmente, on observe un léger redressement du saut de sorption à plus haute température. Cette modification de la pente du saut de sorption pourrait indiquer que la sorption de l'uranyle est endothermique, en effet à un pH donné, la sorption est favorisée lorsque la température est plus élevée.

Par ailleurs, le saut de sorption se situe dans une gamme de pH où la spéciation de l'uranyle est complexe. En effet, lorsque le pH est compris entre environ 3,0 et 6,5 unités, des espèces hydroxylées de l'uranyle sont présentes en solution. Faisant l'hypothèse de la préexistence en solution des espèces sorbées, les espèces potentiellement sorbées à la surface de la magnétite seraient des hydroxydes d'uranyle.

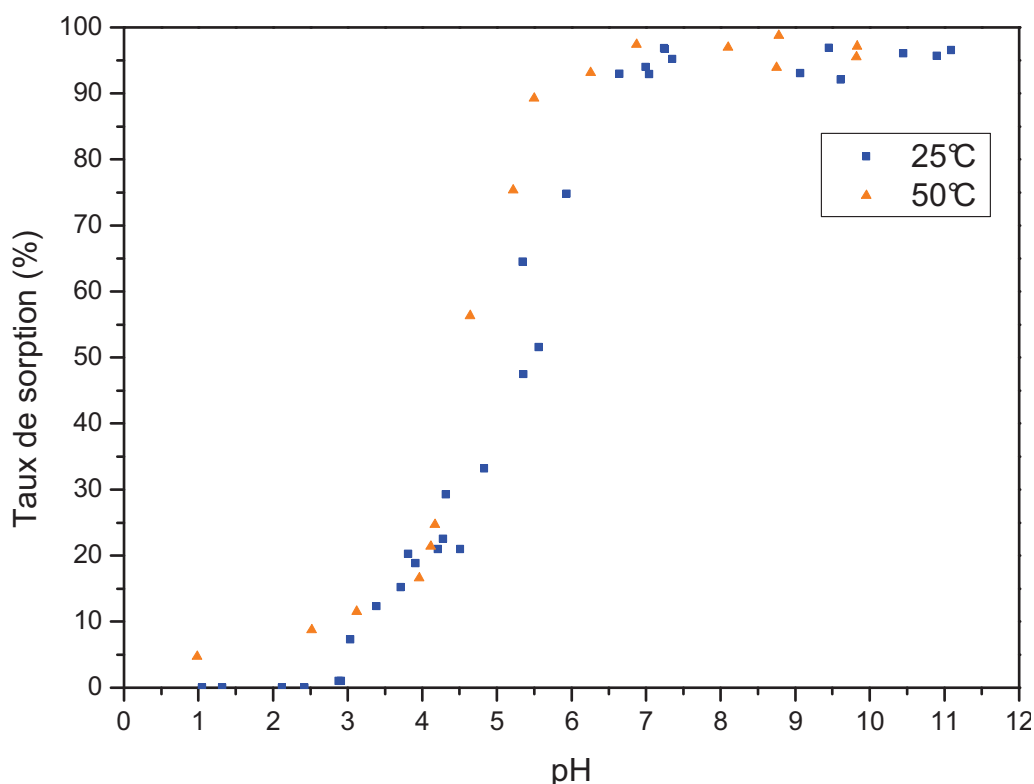


Figure III-19 : Sauts de sorption de l'uranyle sur Fe_3O_4 en milieu NaClO_4 à force ionique 0,1 M, pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-4} M et un rapport m/V de 20 g.L $^{-1}$, à 25°C et 80°C.

Plusieurs auteurs ont étudié les phénomènes de sorption de différents ions pouvant intervenir à la surface de la magnétite. Ainsi, Catalette *et al.* ^[42] ont étudié la sorption du césium, du barium et de l'euporium sur la magnétite et ont montré que Ba^{2+} et Eu^{3+} se sorbent significativement sur la magnétite sous les conditions de pH attendues dans les sites de stockage en géologie profonde alors que Cs^+ ne se sorbe pas sur la magnétite pure mais peut être sorbé si la magnétite contient des impuretés comme la silice. Mansour *et al.* ^[44] ont étudié la sorption des sulfates sur la magnétite. Ces auteurs ont observés que la sorption des ions sulfate se fait principalement sous la forme de complexes de sphère externe, avec une part de sorption bidentate sous la forme d'un complexe neutre de sphère interne pour des pH inférieurs à 5 unités. Une étude portant sur l'interaction de la magnétite avec l'uranyle en milieu NaClO_4 , en conditions anoxiques a été réalisée par Missana *et al.* ^[6], ces auteurs ont montré que l'uranyle se sorbe en sphère interne sur la magnétite. De plus, les données de sorption ont été modélisées par ces auteurs, en utilisant le modèle de la double couche diffuse et en ne considérant qu'un seul type de site. La modélisation a abouti à un bon ajustement dans le cas où deux complexes monodentates étaient considérés mais également dans le cas

où un seul complexe bidentate était considéré. El aamrani *et al.* ^[46] ont également étudié l'interaction entre uranyle et magnétite par XPS et EXAFS. Les données des spectres EXAFS obtenues par ces auteurs par mise au contact de magnétite et d'une solution contenant de l'uranium (VI) peuvent être corrélées à la présence d'uranium (VI) et d'uranium (IV) à la surface de l'oxyde de fer. La présence de l'uranium sous ces deux degrés d'oxydation est imputée à la capacité de la magnétite à réduire l'uranium (VI) en uranium (IV).

➤ Chaleur associée au phénomène de sorption

Des expériences de calorimétrie ont été réalisées à 30°C en suivant la même procédure que lors des mesures de chaleurs de sorption de l'uranyle sur la monazite. 200 mg de magnétite ont été introduits dans le compartiment inférieur de la cellule de mesure, 4 mL d'une solution d'uranyle à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M dont la force ionique a été ajustée à 0,1 M à l'aide de NaClO_4 ont été introduit de le compartiment supérieur de cette même cellule. Les compartiments inférieur et supérieur de la cellule de référence ont quant à eux été remplis avec 200 mg et 4 mL d'eau respectivement. La chaleur ainsi mesurée correspond donc aux enthalpies associées à la "mise en équilibre" du solide avec la solution et de sorption. Le thermogramme obtenu est présenté sur la Figure III-20. Le pH a été mesuré à la fin de l'expérience et s'élève à environ 4,0 unités. Le signal thermique est faible, 4,5 mJ, soit 22 mJ.g^{-1} : inférieur à deux fois le signal associé au bruit du dispositif qui s'élève à 2,5 mJ (déterminé au chapitre II) et l'incertitude estimée s'élève à 40 %. Si l'on soustrait à la chaleur "brute" (sorption + "mise en équilibre" du solide avec la solution), la chaleur obtenue au cours des expériences de mesure de la chaleur d'hydratation ($-0,2 \text{ J.g}^{-1}$), on obtient une enthalpie d'environ $0,22 \text{ J.g}^{-1}$. Compte tenu du pH auquel les expériences ont été réalisées, le taux de sorption est faible ($\approx 20 \%$) et la contribution de la chaleur de sorption est faible, aussi de nouvelles expériences devront être réalisées dans d'autres conditions de pH afin de minimiser l'incertitude sur la chaleur obtenue et de conclure sur la variation d'enthalpie associée à la réaction de sorption de l'uranyle sur la magnétite.

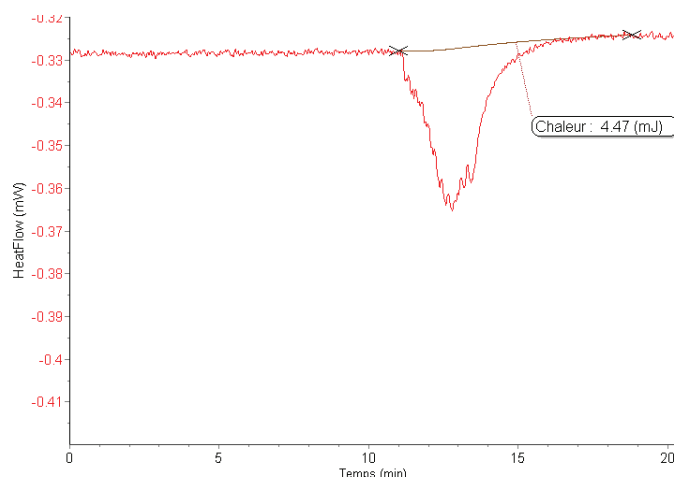


Figure III-20 : Thermogramme obtenu lors de la mise en contact de 200 mg de magnétite et de 4 mL de solution à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M en uranyle et à 0,1 M en NaClO_4 pour un pH final de 4 unités à 30°C ,

III.2.7. RESUME

L'uranyle se sorbe sur la magnétite sous forme d'hydroxydes entre $\text{pH} \approx 3,0$ et $\text{pH} \approx 6,5$. La variation d'enthalpie associée au phénomène de sorption de l'uranyle sur la magnétite n'a pas pu être quantifiée avec précision, cependant les résultats obtenus lors des expériences de microcalorimétrie et de l'évolution des sauts de sorption en fonction de la température indiquent qu'il s'agit d'un phénomène endothermique en accord avec ce qui est généralement rapporté dans la littérature pour la sorption de différents cations sur plusieurs substrats ^[33-36,20].

CONCLUSION

L'étude de la magnétite est délicate en raison des phénomènes d'oxydo-réduction et de dissolution ^[29,46-50] qui peuvent intervenir lors de sa mise en suspension en solution aqueuse. Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence qu'en milieu NaClO_4 à 0,1 M, la magnétite étudiée présente un pH de point de charge nulle proche de la neutralité (6,5 unités à 25°C) qui diminue lorsque la température augmente (6,2 unités à 80°C) en accord avec les données observées dans la littérature ^[28,29,45,53]. Par ailleurs, les expériences préliminaires de mesures de chaleurs par microcalorimétrie de mélange ont permis de mettre en évidence que l'hydratation de la magnétite est un phénomène exothermique alors que la sorption de

l'uranyle est endothermique. L'uranyle se sorbe au delà de $\text{pH} \approx 3,0$ sous la forme d'hydroxydes.

La dissolution de la magnétite ainsi que la spéciation du fer dans l'électrolyte NaClO_4 devront faire l'objet d'une étude complète en fonction de la température. Par ailleurs, des expériences de titrages potentiométriques devront être effectuées et les données obtenues modélisées afin d'accéder aux constantes de déprotonation des sites de surface dans ce milieu. De nouvelles expériences de calorimétrie seront nécessaires pour déterminer avec rigueur les enthalpies d'hydratation de la magnétite et de sorption de l'uranyle sur ce substrat. La modélisation des sauts de sorption en imposant les constantes de déprotonation et en contraignant au maximum le système avec les données expérimentales permettra d'accéder aux constantes d'équilibre associées aux réactions de sorption.

Bibliographie

- 1 **Ordoñez-Regil E.**, Drot R. and Simoni E., “Surface complexation modeling of uranium(VI) sorbed onto lanthanum monophosphate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 263, 391-399.
- 2 **Lomenech C.**, Drot R. and Simoni E., “Speciation of uranium(VI) at the solid/solution interface: sorption modelling on zirconium silicate and zirconium oxide”, *Radiochimica Acta*, **2003**, 91, pp 453-461.
- 3 **Almazan-Torres M.G.**, Drot R., Mercier-Bion F., Catalette H., Den Auwer C. and Simoni E., “Surface complexation modeling of uranium(VI) sorbed onto zirconium oxophosphate versus temperature: Thermodynamic and structural approaches”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 323, pp 42–51.
- 4 **Garcia-Gonzalez N.**, Ordoñez-Regil E., Simoni E. and Barrera-Díaz C. E. “Effect of organic acids on sorption of uranyl ions in solution onto ZrP_2O_7 ”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2010**, 283, pp 409-415.
- 5 **García-Rosales G.**, Drot R., Mercier-Bion F., Lagarde G. and Simoni E., “Interaction between U(VI) and $SrTiO_3$ surfaces versus temperature”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 333, pp 104-113.
- 6 **Missana T.**, García-Gutiérrez M. and Fernández V., “Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: Experimental study and surface complexation modelling”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67, pp 2543-2550.
- 7 **Ortiz-Oliveros H.B.**, Ordoñez-Regil E. and Fernández-Valverde, “Sorption of uranium(VI) onto strontium titanate in KNO_3 medium”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2009**, 279, pp 601-610.
- 8 **Grenthe I.**, Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C. and Wanner H., “Chemical thermodynamics of uranium”, *OCDE, Elsevier, Paris*, **1992**.
- 9 **Vitorge P.**, “Chimie des actinides”, *Techniques de l'ingénieur*, **1999**.
- 10 **Rao L.** and Tian G., “Thermodynamic study of the complexation of uranium(VI) with nitrate at variable temperatures”, *Jouranl of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40, pp 1001-1006.

-
- 11 **Eliet V.**, Grenthe I. and Bidoglio G., “Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence of Uranium(VI). Hydroxo-Complexes at Different Temperatures”, *Applied Spectroscopy*, **2000**, 54, pp 99-105.
- 12 **Vercouter T.**, Vitorge P., Amekraz B. and Moulin C., “Stoichiometries and thermodynamic stabilities for aqueous sulfate complexes of U(VI)”, *Inorganic Chemistry*, **2008**, 47, pp 2180-2189.
- 13 **Lemire R.**, Fuger J., Nitsche H., Potter P., *et al.*, “Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium”, *OCDE, Elsevier*, Amsterdam, **2001**.
- 14 **Alberty R.A.**, “Standard Transformed Formation Properties of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions at Specified pH”, *Journal of physical chemistry*, **1995**, 99, pp 11028-11034.
- 15 **Pashalidis I.**, Kim J. I., Ashida T. and Grenthe I., “Spectroscopic study of the hydrolysis of PuO_2^{2+} in aqueous solution”, *Radiochimica Acta*, **1995**, 68, pp 99-104.
- 16 **Nguyen-Trung C.**, Palmer D. A., Gegun G. M., Pfeiffert C. and Mesmer R. E., “Aqueous uranyl complexes 1. Raman spectroscopic study of the hydrolysis of uranyl (VI) in solutions of trifluoromethanesulfonic acid and/or tetramethylammonium hydroxide at 25°C and 0.1 MPa”, *Journal of Solution Chemistry*, **2000**, 29 (2), pp 101-129.
- 17 **Drot R.** and Simoni E., Uranium(VI) and europium(III) speciation at the phosphate compounds-solution interface, *Langmuir*, **1999**, 15, pp 4820-4827.
- 18 **Dacheux N.** and Aupiais J., “Determination of Uranium, Thorium, Plutonium, Americium, and Curium Ultratraces by Photon Electron Rejecting α Liquid Scintillation”, *Analytical Chemistry*, **1997**, 69, pp 2275-2282.
- 19 **Célestin D.**, “Scintillation liquide alpha : optimisation de rendements d’extraction et de détection”, *Stage de BTS Chimie effectué à l’IPN*, **2000**.
- 20 **Finck N.**, “Effets de la température sur les mécanismes d’interaction entre les ions europium (III) et uranyle et le diphosphate de zirconium”, *Thèse de l’Université de Paris XI Orsay*, Soutenue en **2006**.
- 21 **Geipel G.**, “Some aspects of actinide speciation by laser-induced spectroscopy”, *Coordination Chemistry. Reviews.*, **2006**, 250, pp 844-854.

-
- 22 **Nagaishi R.**, Kimura T., Inagawa I. and Kato Y., “Isotope and temperature effects on photochemical reactions of uranyl ion in H₂O-D₂O mixtures”, *Journal Alloys Compound.*, **1998**, 271-273, pp 794-798
- 23 **Kirishima A.**, Kimura T., Tochiyama O. and Yoshida Z., “Speciation study on uranium (VI) hydrolysis at high temperatures and pressures”, *Journal Alloys Compounds*, **2004**, 374, pp 277-282.
- 24 **Kirishima A.**, Kimura T., Tochiyama O., and Yoshida Z., “Speciation study on complex formation of uranium(VI) with phosphate and fluoride at high temperatures and pressures by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy”, *Radiochimica Acta*, **2004**, 92, pp 889-896.
- 25 **Wang Z.**, Zachara J. M., Yantasee W., Gassman P. L., Liu C. and Joly A. G., “Cryogenic laser induced fluorescence characterization of U(VI) in Hanford Vadose zone pore waters”, *Environmental Science and Technology*, **2004**, 38, 5591-5597
- 26 **Drot R.**, Simoni E., Alnot M. and Ehrhardt J. J., “Structural environment of uranium(VI) and europium(III) species sorbed onto phosphate surfaces: XPS and Optical spectroscopy studies”, *Journal of Colloid Interface Science*, **1998**, 205, pp 410-416.
- 27 **Machesky M.L.**, Wesolowski D.J., Palmer D.A. and Ichiro-Hayashi K., “Potentiometric Titrations of rutile Suspensions to 250°C”. *Journal of Colloid and Interface Science* , **1998**, 200, pp 298-309.
- 28 **Wesolowski D.J.**, Machesky M.L., Palmer D.A. and Anovitz L.M., “Magnetite surface charge studies to 290°C from in situ pH titration”, *Chemical Geology*, **2000**, 167, pp 193-229.
- 29 **Mansour C.**, “Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression”, *Thèse de l’université Pierre et Marie Curie, Spécialité Chimie analytique*, Soutenue en **2007**.
- 30 **Marcus Y.**, Ion properties, *Edition Marcel Dekker, New York*, **1997**.
- 31 **Herbelin A.** and Westall J., “FITEQL. A computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data”, *Report 96-01, Department of Chemistry Oregon State University Corvallis, Oregon 97331*, **1996**.

-
- 32 **Ordoñez-Regil E.**, Drot R., Simoni E. and Ehrhardt J.J., “Sorption of Uranium(VI) onto Lanthanum Phosphate”, *Langmuir*, **2002**, 18, pp 7977-7984.
- 33 **Karasyova O. N.**, Ivanova L. I., Lakshtanov L. Z. and Lövgren L., “Strontium sorption on hematite at elevated temperature”, *Journal of Colloid Interface Science*, **1999**, 220, pp 419-428.
- 34 **Kosmulski M.**, “Standard enthalpies of adsorption of di- and trivalent cations on alumina”, *Journal of Colloid Interface Science*, **1997**, 192, pp 215-227.
- 35 **Pivovarov S.**, “Adsorption of cadmium onto hematite: temperature dependence”, *Journal of Colloid Interface Science*, **2001**, 234, pp 1-8.
- 36 **Ridley M.K.**, Machesky M. L., Wesolowski D. J. and Palmer D. A., “Surface complexation of neodymium at the rutile-water interface: a potentiometric and modeling study in NaCl media to 250°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2005**, 69, pp 63-81.
- 37 **Fokkink L. G. J.**, Rhebergen A. G., de Keizer A. and Lyklema J., “Temperature dependence of cadmium adsorption on oxides Part 2. Thermodynamics and microcalorimetry of the Cd(NO₃)₂ rutile system”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1992**, 329, pp 187-199.
- 38 **Cao X.**, Ma L. Q., Rhue D. R. and Apple C. S., Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock, *Environmental Pollution*, **2004**, 131, pp 435-444.
- 39 **Morel J.-P.**, Marry V., Turq P. and Morel-Desrosiers N., “Effect of temperature on the retention of Cs⁺ by Na-Montmorillonite: microcalorimetric investigation”, *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17, pp 2812-2817.
- 40 **Lantenois S.**, Prélôt B., Douillard J.-M., Szczodrowski K. and Charbonnel M.-C., “Flow microcalorimetry: Experimental development and application to adsorption of heavy metal cations on silica”, *Applied Surface Science*, **2007**, 253, pp 5807-5813.
- 41 **Pochard I.**, Denoyel R., Couchot P. and Foissy A., “Adsorption of barium and calcium chloride onto negatively charged α -Fe₂O₃ particles”, *Journal of Colloid Interface Science*, **2002**, 255, pp 27-35.
- 42 **Catalette H.**, Dumonceau J. and Ollar P., “Sorption of cesium, barium and europium on magnetite”, *Journal of Contaminant Hydrology*, **1998**, 35, pp 151-159.

-
- 43 **Missana** T., García-Gutiérrez M. and Fernández G.-G., “Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: Experimental study and surface complexation modelling”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* , **2003**, 67, No 14, pp 2543-2550.
- 44 **Mansour** C., Lefèvre G., Pavageau E.M., Catalette H., Fédoroff M. and Zanna S., “Sorption of sulfate ions onto magnetite”, *Journal of Colloid and Interface Science* , **2009**, 331, pp 77-82.
- 45 **Barale** M., Mansour C., Carrette F., Pavageau E. M., Catalette H., Lefèvre G., Fedoroff M. and Cote G., “Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR primary water circuits from 5 to 320°C”, *Journal of Nuclear Materials*, **2008**, 381, pp 302-308.
- 46 **El Aamrani** S., Giménez J., Rovira M. Seco F., Grive M., Bruno J., Duro L. and de Pablo J. G, “A spectroscopic study of uranium(VI) interaction with magnetite”, *Applied Surface Science* , **2007**, 253, pp 8794–8797.
- 47 **Powell** B.A., Fjeld R.A., Kaplan D.I., Coates J.T., Serkiz S.M., “Pu(V)O₂⁺ Adsorption and reduction by synthetic magnetite (Fe₃O₄)”, *Environmental Science and Technology*, **2004**, 38, pp 6016-6024.
- 48 **Missana** T., Maffiotte C. and García-Gutiérrez M., “Surface reactions kinetics between nanocrystalline magnetite and uranyl”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 261, pp 154-160.
- 49 **Scott** T.B., Allen G.C., Heard P.J. and Randell, “Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2005**, 69, pp 5639-5646.
- 50 **Yoojin** J., Jeongyun C., Woojin L., “Spectroscopic investigation of magnetite surface for the reduction of hexavalent chromium”, *Chemosphere*, **2007**, 68, pp 1968-1975.
- 51 **Barale** M., “Etude du comportement des particules colloïdales dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression”, *thèse de l’université Paris 6*, Soutenue en **2006**.
- 52 **Marmier** N., Delisée A. and Fromage F., “Surface complexation modeling of Yb(III), Ni(II), and Cs(I) sorption on magnetite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 211, pp 54-60.

53 **Blesa** M.A., Figliolia N.M., Maroto A.J.G. and Regazzoni A.E., “The influence of temperature on the interface magnetite-aqueous electrolyte solution”, **1984**, 101, pp 410-418.

Conclusion

générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif d'étudier l'influence de la température sur la sorption de l'uranyle sur deux substrats. Généralement, ce type d'étude consiste en la caractérisation du solide d'un point de vue massif suivie de l'étude des propriétés acido-basiques et de l'identification des entités formées à la surface du matériau. Cette dernière étape nécessitant l'acquisition des sauts de sorption, la détermination de la spéciation des espèces présentes en solution et une étude spectroscopique. La modélisation des courbes de titrages potentiométriques et des sauts de sorption est réalisée afin de déterminer les constantes d'équilibre associées aux réactions acido-basiques et de sorption de l'uranyle à différentes températures. La dépendance en température des constantes d'équilibre permet alors d'accéder aux variations d'enthalpies en utilisant la loi de Van't Hoff. L'utilisation de la calorimétrie pour déterminer les variations d'enthalpies associées aux réactions de surface (hydratation et sorption) a également fait l'objet de quelques études. Bien que certains auteurs aient comparés les grandeurs thermodynamiques obtenues par ces deux méthodes, peu de travaux ont été réalisés en utilisant conjointement les deux méthodes. Dans cette étude, l'objectif était d'utiliser les résultats obtenus par calorimétrie pour contraindre le système lors de la modélisation des courbes de titrages et des sauts de sorption.

La magnétite est l'un des principaux produits de corrosion des composants en acier au carbone du poste d'eau du circuit secondaire des REP mais également des colis métalliques dans lesquels il est envisagé de stocker les déchets radioactifs et constitue de ce fait un composé d'intérêt industriel dont le comportement en suspension doit être étudié. L'étude de ce matériau étant délicate de par sa solubilité et les phénomènes d'oxydo-réductions auxquels il est soumis, un composé modèle, la monazite LaPO_4 , a été utilisé afin de déterminer la démarche à suivre et les différents paramètres qu'il est nécessaire de prendre en compte dans ce type d'étude.

La monazite a été caractérisée d'un point de vue physico-chimique et acido-basique. L'effet de la température et de l'électrolyte sur le comportement acido-basique du substrat ont été étudiés. Le pH de point de charge nulle a été déterminé dans trois électrolytes plus ou moins complexants entre 25°C et 95°C, sa position reste inchangée dans l'intervalle de température considéré. Par ailleurs, l'invariance du pH de point de charge nulle entre les milieux NaClO_4 et NaNO_3 a permis de mettre en évidence l'indifférence de l'ion nitrate vis-à-vis de la monazite. Au contraire, l'augmentation du pH de point de charge nulle de plus d'une

unité en milieu Na_2SO_4 par rapport au milieu NaClO_4 a permis de conclure à la sorption des ions sulfate. Après une mise au point longue et délicate des expériences de microcalorimétrie de mélange, les chaleurs associées au phénomène d'hydratation de la monazite en milieu NaClO_4 (ou "mise en équilibre" du solide avec la solution) ont été mesurées à différentes températures et pour plusieurs valeurs de pH. Le traitement des données a permis d'accéder à la variation d'enthalpie de "mise en solution du solide" et à l'enthalpie de déprotonation des sites de surface de la monazite, mettant en évidence que ces deux phénomènes sont exothermiques. Les courbes de titrages potentiométriques obtenues en milieu NaClO_4 ont ensuite été modélisées à l'aide du code de calcul FITEQL en prenant en compte la position du point de charge nulle et les mesures calorimétriques. Il a ainsi été mis en évidence que la loi de Van't Hoff est applicable à la réaction de déprotonation de la monazite dans la gamme de température considérée. Après traitement des données issues de la modélisation par l'application de la loi de Van't Hoff, il a été déterminé que la réaction de déprotonation du site lanthane est athermique alors que la déprotonation du site phosphate est défavorisée par une élévation de température indiquant qu'il s'agit d'un phénomène exothermique.

Une fois la monazite caractérisée d'un point de vue acido-basique, l'étude de la sorption de l'uranyle a pu être réalisée. En présumant que les espèces sorbées préexistent en solution, la spéciation en solution a permis de déterminer les espèces potentiellement sorbées en fonction de la température et du milieu. Par ailleurs, l'étude spectroscopique menée par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle en milieu NaClO_4 a mis en évidence la présence de deux sites actifs vis-à-vis de l'uranyle. Par analogie à des résultats issus d'analyses d'échantillons de La_2O_3 sorbés, les temps de vie ont été attribués aux entités formées sur les sites lanthane (temps de vie court) et phosphate (temps de vie long). Par ailleurs, ces expériences ont permis d'identifier les complexes formés en milieu NaNO_3 . En milieu Na_2SO_4 , il a été déterminé que deux entités étaient présentes à la surface du matériau sans pouvoir les identifier précisément. En milieu NaClO_4 , l'uranyle se sorbe sous la forme UO_2^{2+} sur chacun des deux sites de surface entre 25°C et 95°C. L'influence de la température sur l'allure et la position du saut de sorption dans ce milieu de référence se situe dans les limites des incertitudes expérimentales semblant indiquer un phénomène globalement athermique. Les nitrates modifient significativement le comportement de l'uranyle vis-à-vis de la monazite. En effet, en milieu NaNO_3 , l'uranyle se sorbe sous la forme UO_2^{2+} et UO_2NO_3^+ sur chacun des deux sites de surface. A 25°C, dans la première partie du saut (aux pH les plus

acides) l'espèce préférentiellement sorbée est le complexe UO_2NO_3^+ , la sorption de l'espèce UO_2^{2+} se produit dans la deuxième partie du saut de sorption. Lorsque la température augmente, la sorption du complexe 1:1 uranyle:nitrate est défavorisée jusqu'à devenir négligeable à 95°C indiquant un caractère exothermique de la sorption de ce complexe sur la monazite. Enfin, en milieu Na_2SO_4 , la position du saut est notablement modifiée par rapport au milieu de référence. Les sauts de sorption étant décalés vers les pH les plus hauts, cette modification de la position du saut de sorption est à rapprocher de l'évolution du pH de point de charge nulle entre le milieu de référence et le milieu Na_2SO_4 . Deux espèces ont été identifiées comme potentiellement sorbées, les complexes $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ (aq) et $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$. Cependant, des analyses complémentaires devront être réalisées pour d'autres concentrations en sulfate, ainsi la proportion de chacune des deux espèces en solution sera modifiée et l'évolution des temps de vie (et des facteurs pré-exponentiels associés) permettra de déterminer les entités formées. Après identification des complexes de surface formés, les chaleurs associées au phénomène de sorption en milieu NaClO_4 ont été mesurées à pH = 2,5 par microcalorimétrie de mélange. Les variations d'enthalpies ainsi obtenues montrent que la sorption de l'uranyle sur la monazite dans ce milieu présente un caractère exothermique et que la variation de capacité calorifique est très élevée (-19 kJ.mol^{-1}) au regard des données issues de la littérature pour la désorption du proton sur différentes surfaces minérales. Cette valeur de capacité calorifique excessivement élevée a mis en évidence la complexité de discriminer les différents processus menant à la chaleur globale mesurée. Les sauts de sorption ont ensuite été modélisés en prenant en compte les résultats de l'étude spectroscopique et les résultats des expériences calorimétriques. Un ajustement satisfaisant des courbes calculées et expérimentales a été obtenu en respectant les contraintes structurales et la contrainte d'un phénomène de sorption présentant un caractère globalement exothermique.

Les résultats de l'étude préliminaire de la sorption de l'uranyle sur la magnétite en milieu NaClO_4 ont été présentés. Le pH de point de charge nulle de la magnétite augmente avec la température et est proche de la neutralité. Des mesures de chaleurs par microcalorimétrie de mélange ont montré que la "mise en équilibre" de la magnétite avec la solution d'électrolyte est exothermique. L'étude de la sorption de l'uranyle sur la magnétite, rendue délicate par les propriétés intrinsèques du matériau (dissolution, oxydo-réduction) et ses propriétés acido-basiques (évolution du pH_{PCN} avec la température), est d'autant plus complexe que le nombre d'espèces en solution dans la gamme de pH où se situe le saut de

sorption est moins limité (présence des espèces hydroxylées). Ainsi, l'identification des entités formées nécessite des analyses complémentaires. Par ailleurs, l'évolution des sauts de sorption en fonction de la température indique que ce phénomène présente un caractère endothermique. Enfin, les premières mesures calorimétriques des chaleurs associées au phénomène de sorption semblent indiquer que la "mise en équilibre" de la magnétite avec une solution d'uranyle est un phénomène endothermique. Ces résultats bruts devront être traités afin de discriminer les différents processus intervenant au cours de l'expérience : sorption, déprotonation de la surface, "mise en solution du solide", désolvation ou encore neutralisation des protons libérés.

L'influence de la température sur la sorption de l'uranyle a été étudiée de manière plus ou moins approfondie sur deux substrats. Le premier substrat, la monazite, présente un pH de point de charge nulle faible et un saut de sorption dans une gamme de pH où la spéciation de l'uranyle est simple rendant l'identification des entités de surface plus aisée que dans le cas de la magnétite. En effet, le pH de point de charge nulle et le saut de sorption de l'uranyle sur ce second substrat sont proches de la neutralité, ce qui complique la spéciation en solution de l'uranyle. Cependant, un pH de point de charge nulle acide rend plus ardue la détermination des constantes acido-basiques du matériau. Une étude intermédiaire pourrait être réalisée sur un oxyde dont le pH de point de charge nulle serait suffisamment élevé pour faciliter l'étude des propriétés acido-basiques et suffisamment faible pour limiter le nombre d'espèces en solution.

Par ailleurs, la calorimétrie de mélange qui permet une mesure directe des chaleurs mises en jeu lors des processus d'hydratation des matériaux et de la sorption de l'uranyle à leur surface constitue *a priori* une méthode de choix dans la détermination des grandeurs thermodynamiques. Les mesures directes des chaleurs réalisées conjointement à une étude thermodynamique plus classique menée par calcul des grandeurs thermodynamiques par application de la loi de Van't Hoff, ont mis en évidence la complexité du traitement des données calorimétriques. En effet, plusieurs processus interviennent lors de la mise en contact du solide et de la solution d'uranyle et il est difficile de quantifier la part de chacun d'entre eux dans la chaleur globale mesurée. Des expériences de microcalorimétrie de mélange réalisées pour différentes conditions de pH et pour différents taux de recouvrement pourraient permettre de se placer dans des conditions telles que l'un des sites deviendrait inactif vis-à-vis de la sorption. Ainsi, la participation des différentes réactions de sorption dans la chaleur

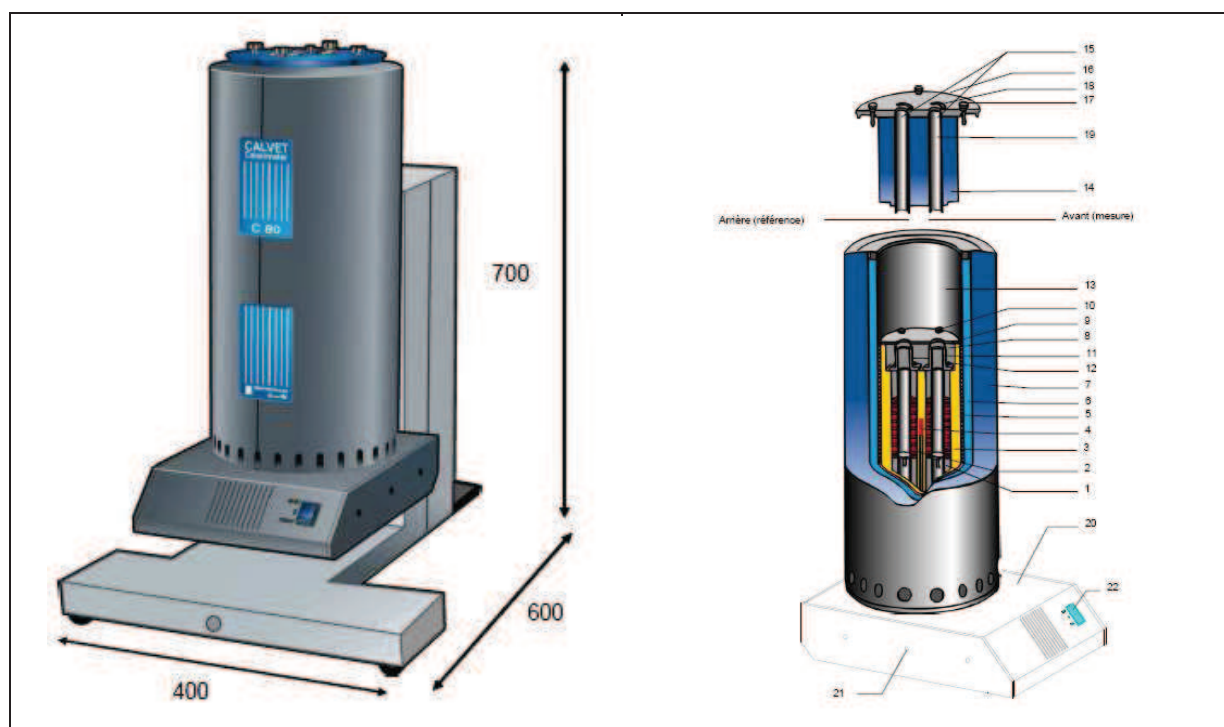
globale mesurée pourrait être mieux quantifiée. Les expériences de microcalorimétrie de titrage, dans lesquelles une seringue permet l'ajout d'une solution d'uranyle dans une suspension où la poudre est en équilibre avec son milieu et est soumise à une agitation constante, pourraient également être mises en œuvre pour accéder à l'enthalpie de sorption en s'affranchissant de l'enthalpie de la "mise en équilibre" du solide avec la solution.

D'autres expériences pourraient être mises en œuvre pour déterminer cette variation d'enthalpie associée à la désolvatation de l'espèce UO_2^{2+} au cours du processus de sorption sur la monazite. Pour cela, nous pourrions envisager une série d'expériences mettant en évidence l'évolution de la chaleur de complexation de cet ion par différents ligands. En effet, la complexation d'un ion hydraté tel que l'uranyle par un ligand comprend la rupture des liaisons entre cet ion et tout ou partie des molécules d'eau qui l'entourent et la formation de nouvelles liaisons entre l'ion et le ligand. Ainsi, la mesure des chaleurs associées à la complexation de plusieurs ions hydratés par divers ligands pourrait permettre d'accéder à la variation d'enthalpie associée au processus de désolvatation de l'espèce UO_2^{2+} lors de sa complexation à la surface d'une surface minérale. Une autre méthode, consisterait à déterminer la variation d'enthalpie associée à la perte de molécule d'eau en faisant appel à la chimie théorique ou encore en se plaçant dans un milieu où le nombre de molécule d'eau autour de l'uranyle peut être contrôlé (liquide ionique). Cependant, dans ce type de milieu, il serait difficile de reproduire l'état de protonation de la surface du matériau. Des calculs de chimie quantique pourraient également être effectués afin d'accéder aux énergies d'interaction et aux distances d'approche de l'uranyle vis-à-vis de la surface.

Annexes

ANNEXE I : CALORIMETRE DE MELANGE <i>C80</i>	193
ANNEXES II : CELLULE DE MELANGE A RETOURNEMENT	194
ANNEXE III : THERMODYNAMIQUE EN SOLUTION	195
ANNEXE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MAGNETITE	202
Bibliographie	207

ANNEXE I : CALORIMETRE DE MELANGE C80



- 1-Le fluxmètre « Mesure »
- 2-Le fluxmètre « Référence ».
- 3-Le bloc calorimétrique constituant le thermostat.
- 4-Une sonde Platine Pt100 pour la mesure de la température de l'échantillon ; une autre sonde de Platine Pt200, placée dans le bloc, sert à la régulation.
- 5-Un élément chauffant périphérique.
- 6-Une gaine entourant le bloc thermostaté. Dans la gaine, de l'air de refroidissement, pulsé par un ventilateur, peut circuler.
- 7-Un calorifuge, limité par la paroi extérieure entourant la gaine de circulation d'air ; en bas de la paroi se trouvent des ouïes par lesquelles s'échappe l'air de ventilation.
- 8-Une chambre interne occupe la partie supérieure du bloc.
- 9-Un couvercle.
- 10-Quatre vis pour fixer le couvercle.
- 11-Deux canons fixés sur le bloc.
- 12-Vis de fixation des canons sur le bloc. Ces canons constituent une prolongation thermostatée de la zone utile occupée par les cellules. Ils servent de garde thermique et définissent une zone de préchauffage lors de l'introduction des cellules.
- 13-Un espace cylindrique au-dessus du couvercle utilisé par le bouchon calorifuge.
- 14-Un bouchon calorifuge représenté sur la figure en position relevée.
- 15-Deux puits.
- 16-Un flasque supérieur.
- 17-Quatre vis moletées maintiennent le flasque supérieur sur l'enceinte extérieure.
- 18-Deux arrêtoirs mobiles peuvent obturer partiellement les puits : ils servent à immobiliser les tiges ou tubes de liaison aux cellules.
- 19-Deux fourreaux métalliques relient directement le flasque supérieur aux canons (11). Pour certaines utilisations (cellules à retournement), ils sont remplacés par deux bouchons allongés, non représentés.
- 20-Un socle inférieur carrossé, fixé par 6 vis.
- 21-Dispositif servant à la fixation du calorimètre sur le dispositif de retournement.
- 22-Interrupteur

Technical drawings of the 1000 Series syringe assembly.

A Assembled syringe view.

B Exploded view of the syringe components, including the plunger tip, plunger, barrel, and needle. A cross-section of the barrel is also shown, labeled "Version Poudre/Liquide".

194

ANNEXE III : THERMODYNAMIQUE EN SOLUTION

Les constantes thermodynamiques utilisées dans les logiciels de tracé de diagrammes de spéciation sont données à force ionique nulle. Or en pratique, la force ionique n'est pas nulle et ne peut être négligée dans les conditions expérimentales fixée dans cette étude (force ionique s'élevant à 1 M). Il est donc nécessaire d'effectuer une correction de la force ionique prenant en compte l'écart à l'idéalité des solutions électrolytiques réelles, pour que les constantes thermodynamiques permettant le tracé du diagramme de spéciation correspondent aux conditions expérimentales.

La force ionique exprimée en molale et molaire s'exprime selon les équations Eq. A-1 et Eq. A-2 respectivement.

$$I_m = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad \text{Eq. A-1}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad \text{Eq. A-2}$$

où : I_m représente la force ionique en molale,
 I représente la force ionique en molaire,
 m_i est la molalité des ions i présents en solution,
 C_i est la concentration molaire des ions i présents en solution,
 z_i est la charge des ions i présents en solution

En toute rigueur, l'activité des différents ions doit être prise en compte pour calculer les grandeurs thermodynamiques. L'activité a_i d'ion i s'exprime en fonction de sa concentration molale m_i ou molaire C_i , selon un coefficient de proportionnalité γ_i ou Y_i qui correspond au coefficient d'activité de l'espèce i à l'échelle molale (Eq. A-3) et molaire (Eq. A-4) respectivement.

$$a_i = \gamma_i m_i \quad \text{Eq. A-3}$$

$$a_i = Y_i C_i \quad \text{Eq. A-4}$$

Lorsque la concentration tend vers 0, c'est-à-dire lorsque l'on s'approche d'une solution idéale, le coefficient d'activité tend vers 1 qu'il s'agisse de l'échelle molale ou de l'échelle molaire. Le coefficient d'activité permet donc d'évaluer l'écart à l'idéalité d'une solution ^[2,3].

L'utilisation de l'échelle molale est courante dans les calculs de constantes thermodynamiques car elle est indépendante de la température et de la pression. Au contraire, l'échelle molaire d'usage plus simple mais qui dépend de ces paramètres lui sera préférée lors de détermination expérimentales des données thermodynamiques.

Il existe plusieurs modèles de correction de la force ionique, nous ne décrivons que la Théorie d'Interaction Spécifique qui est le modèle choisi pour réaliser les corrections de force ionique dans ce travail, compte tenu de la force ionique élevée (1 M) à laquelle les expériences ont été effectuées.

➤ **Correction de la force ionique par la Théorie d'Interaction Spécifique**

La Théorie d'Interaction Spécifique (TIS) a été développée par Brønsted-Guggenheim-Scatchard, elle est applicable jusqu'à des forces ioniques élevée (3-4 M) contrairement au modèle de Debye-Hückel, dont la TIS est une extension, qui est basé sur des interactions à longue distance et qui ne permet de corriger les données que pour des forces ioniques inférieures à 0,03 M. Dans le modèle de Debye-Hückel le logarithme du coefficient d'activité à l'échelle molale s'exprime en fonction du carré de la charge des ions en solution et de la force ionique selon l'équation .

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \times D_{DH} \quad \text{Eq. A-5}$$

$$\text{Où} \quad D_{DH} = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba\sqrt{I_m}} \quad \text{Eq. A-6}$$

où : γ_i représente le coefficient d'activité à l'échelle molale,

z_i est la charge des ions i présents en solution,

D_{DH} est le coefficient de Debye-Hückel,

I_m représente la force ionique en molale,

A est la constante de Debye-Hückel,

Ba est un paramètre empirique une constante de Debye Hückel (B) et la distance d'approche (a) selon la loi de Debye-Hückel ^[4].

Dans la littérature, le coefficient Ba est supposé égal à $1,5 \text{ kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$ à 25°C ^[4]. De ce fait, la variation de la constante B en fonction de la température étant disponible dans la littérature pour des températures allant de 0 à 75°C , la distance minimale d'approche a pu être estimée. Le paramètre Ba est alors ajusté en fonction de la température sachant que le paramètre a ne varie quasiment pas en dessous de 175°C ^[4]. De même, la constante A est disponible dans la littérature pour des températures comprises entre 0°C et 75°C ^[4].

Le modèle TIS prenant en compte les interactions à courte distance permet d'étendre le domaine d'application de la théorie de Debye-Hückel grâce à l'introduction des coefficients d'interaction spécifique $\varepsilon_{(i,k,I_m)}$ selon l'équation Eq. A-7 .

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \times D_{DH} + \sum_k \varepsilon_{(i,k,I_m)} \times m_k \quad \text{Eq. A-7}$$

Les coefficients d'interaction spécifique $\varepsilon_{(i,k,I_m)}$ représentent l'interaction entre les ions i et k à la force ionique molale I_m . Ces coefficients ne dépendent que très peu de la force ionique pour des électrolytes de type 1:1, 1:2 et 2:1 à des molalités inférieures à $3,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ ^[4]. En effet, dans le cas où la force ionique est imposée par le sel de fond inerte, les concentrations des constituants de ce sel sont beaucoup plus importantes que celles des solutés étudiés. De ce fait, la somme des paramètres d'interaction peut être simplifiée en ne considérant que les coefficients d'interaction entre les ions étudiés et les ions de charge opposée du sel de fond. De plus, les paramètres $\varepsilon_{(i,k,I_m)}$ sont considérés comme nuls pour des ions de même signe ou non chargés. En effet, ces paramètres décrivant l'interaction entre ions à courte distance ne peuvent exister pour des ions très éloignés les uns des autres du fait de répulsions électrostatiques ^[4]. La variation des paramètres $\varepsilon_{(i,k,I_m)}$ en fonction de la pression est considérée comme négligeable sur le domaine de températures inférieures à 100°C ^[5]. En revanche, ces paramètres d'interaction spécifique varient en fonction de la température. Une variation des $\varepsilon_{(i,k,I_m)}$ linéaire en fonction de la température s'avère être une bonne approximation pour une gamme de température faible. E. Giffaut ^[5] propose d'exprimer la variation des $\varepsilon_{(i,k,I_m)}$ selon l'équation Eq. A-8.

$$\varepsilon_{(i,k,I_m)}(T) = \varepsilon_{(i,k,I_m)}(T_0) + \left(\frac{\partial \varepsilon_{(i,k,I_m)}}{\partial T} \right)_{T_0} \times \Delta T \quad \text{Eq. A-8}$$

Pour un équilibre chimique tel que $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, la Théorie d'Interaction Spécifique se traduit par l'expression suivante :

$$\log K(I_m) = \log K^0 + \log \frac{\gamma_A^a \times \gamma_B^b}{\gamma_C^c \times \gamma_D^d} = \log K^0 + \Delta z^2 D_{DH}(I_m) - (\Delta \varepsilon) \times m \quad \text{Eq. A-9}$$

où : $\Delta z^2 = c \times z_C^2 + d \times z_D^2 - a \times z_A^2 - b \times z_B^2$

$$\Delta \varepsilon = c \times \varepsilon(C, M^+ \text{ ou } X^-) + d \times \varepsilon(D, M^+ \text{ ou } X^-) - a \times \varepsilon(A, M^+ \text{ ou } X^-) - b \times \varepsilon(B, M^+ \text{ ou } X^-)$$

MX représentant le sel de fond qui impose la force ionique à la molalité m.

Afin de tracer les diagrammes de spéciation en prenant en compte les corrections de force ionique par la Théorie d'Interaction Spécifique, il est nécessaire de convertir les concentrations des espèces, exprimées en molaire en pratique, à l'échelle molale. L'équation Eq. A-10 permet d'effectuer cette conversion pour un mélange binaire :

$$m_i = \frac{1000 \times C_i}{1000 \times \rho - C_i M_i} \quad \text{Eq. A-10}$$

où : m_i représente la molalité du soluté i,

C_i représente la molarité du soluté i,

M_i est la masse molaire du soluté i et

ρ est la masse volumique de la solution, exprimée en g.cm^3 .

Söhnel et Novotny^[6] ont tabulé des paramètres empiriques (A, B, C, D, E et F) permettant de déterminer la masse volumique d'un mélange binaire en fonction de la température Θ exprimée en degrés Celcius:

$$\rho(\theta) = \rho_{\text{eau}}(\theta) + AC_i + BC_i\theta + CC_i\theta^2 + DC_i^{3/2} + EC_i^{3/2}\theta + FC_i^{3/2}\theta^2 \quad \text{Eq. A-11}$$

Avec $\rho_{\text{eau}}(\Theta)$ défini selon l'équation suivante par Söhnel et Novotny^[6] :

$$\rho_{\text{eau}}(\theta) = 999,65 + 2,043 \times 10^{-1} \theta - 6,1744 \times 10^{-2} \theta^{3/2} \quad \text{Eq. A-12}$$

Pour un mélange ternaire, la relation Eq. A-11 n'est plus applicable et la masse volumique de la solution peut être calculée selon l'équation Eq. A-13^[7].

$$\rho = \frac{M_i \times C_i + M_j \times C_j + 1000}{\frac{C_i}{C_i^{bi}} \left(\frac{1000 + M_i C_i^{bi}}{\rho_i^{bi}} \right) + \frac{C_j}{C_j^{bi}} \left(\frac{1000 + M_j C_j^{bi}}{\rho_j^{bi}} \right)} \quad \text{Eq. A-13}$$

où : C_i et C_j représentent les concentrations des solutés i et j dans le mélange,
 C_i^{bi} et C_j^{bi} représentent les concentrations des solutés i et j dans une solution d'activité égale à celle du mélange ternaire,
 M_i et M_j sont les masses molaires des solutés i et j et
 ρ_i^{bi} et ρ_j^{bi} sont les masses volumiques des solutions des solutés i et j dont l'activité d'eau est égale à celle du mélange.

Pour décrire nos mélanges, l'hypothèse d'une solution simple a été admise, le système ternaire doit donc vérifier la relation de Zdanovskii-Stokes-Robinson (relation Z.S.R) à activité d'eau (a_w) constante ^[7,8] :

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_i^{bi}} = 1 \quad \text{Eq. A-14}$$

où : C_i^{bi} représente la concentration du soluté i dans une solution d'activité égale à celle du mélange ternaire

Une fois la masse volumique déterminée, la molalité de chaque soluté peut être calculée à l'aide de l'équation Eq. A-10. Ainsi, par l'intermédiaire de la relation Eq. A-1, la force ionique exprimée en molale peut être déterminée qu'il s'agisse d'un mélange binaire ou ternaire.

Aucune mesure d'activité d'eau n'a été effectuée au cours de ce travail. Ce paramètre a été calculé à l'aide de l'équation Eq. A-15 reliant l'activité de l'eau a_w au coefficient osmotique Φ d'une solution aqueuse ^[9]. Les paramètres physicochimiques des électrolytes utilisés au cours de cette étude sont disponibles dans la littérature à 25°C ^[10].

$$\ln a_w = - \frac{\phi \nu m M_{H_2O}}{1000} \quad \text{Eq. A-15}$$

où : a_w représente l'activité de l'eau de la solution de molalité m,
 Φ est le coefficient osmotique de la solution,
 ν représente la somme des coefficients stœchiométriques et
 M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau (18,015 g.mol⁻¹).

Les données répertoriées par V.M.M. Lobo ^[10] permettent d'exprimer la molalité m_i^{bi} et la concentration C_i^{bi} de chaque soluté i utilisé au cours de cette étude en fonction de l'activité de l'eau a_w . Les variations de molalité en fonction du coefficient osmotique pour les électrolytes utilisés ont été compilées par V.M.M. Lobo ^[10], ainsi par l'intermédiaire de l'équation Eq. A-15, on peut exprimer la molalité en fonction de l'activité de l'eau à l'aide d'un polynôme d'ordre 3 :

$$m_i^{bi} = \alpha_1 a_w^3 + \beta_1 a_w^2 + \gamma_1 a_w + \delta_1 \quad \text{Eq. A-16}$$

De même, la concentration peut être exprimée en fonction de la molalité par un polynôme d'ordre 2, en utilisant les densités données en fonction de la molalité ou de la concentration par V.M.M. Lobo ^[10] et par l'intermédiaire de l'équation Eq. A-10. :

$$C_i^{bi} = \alpha_2 (m_i^{bi})^2 + \beta_2 m_i^{bi} + \gamma_2 \quad \text{Eq. A-17}$$

La combinaison des deux ajustements définis par les équations Eq. A-16 et Eq. A-17, permet d'exprimer la concentration en soluté en fonction de l'activité de l'eau par l'intermédiaire d'un polynôme d'ordre 6 du type :

$$C_i^{bi} = G(a_w)^6 + H(a_w)^5 + I(a_w)^4 + J(a_w)^3 + K(a_w)^2 + L(a_w) + M \quad \text{Eq. A-18}$$

où G, H, I, J, K, L et M sont les paramètres d'ajustement spécifiques à chaque soluté.

Une fois ces sept paramètres déterminés, l'activité de l'eau permettant de respecter la condition définie à l'équation Eq. A-14 est obtenue par la méthode des essais-erreurs. Une fois les C_i^{bi} déterminés, le calcul de la masse volumique pour un mélange ternaire peut être calculé à l'aide de l'équation Eq. A-13 et la force ionique peut être calculée à l'échelle molale. Ceci permettant de calculer $\log K(I_m)$ pour les différents complexes formés dans les différents milieux considérés et ainsi de tracer le diagramme de spéciation de l'uranyle à 25°C.

La conversion de force ionique de molaire à molale par la prise en compte d'un mélange ternaire n'a été effectuée qu'à la température de 25°C, température pour laquelle tous les paramètres nécessaires à cette conversion sont connus. Pour les autres températures, il a été décidé de calculer la force ionique molale par la moyenne de la somme des molalités de chacun des constituants calculées selon un mélange binaire selon l'équation Eq. A-19.

$$I_m^{bi} = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad \text{Eq. A-19}$$

Il a été vérifié à 25°C que l'erreur introduite par ce type de calcul était faible (inférieure à 0,05 mol.kg⁻¹). Cette condition étant respectée sur toute la gamme de pH étudiée pour chacun des milieux, nous avons choisi d'effectuer la correction en force ionique en considérant un mélange binaire à toutes les températures. A titre d'exemple, le Tableau A-1 présente le calcul, de la force ionique molale à 25°C pour un mélange NaClO₄ à 0,5 M et HClO₄ à 0,5 M par les deux méthodes de calcul.

Tableau A-1 : Exemple de calcul de la force ionique molale pour une température de 25°C.

	C (mol.L ⁻¹)	M (g.mol ⁻¹)	ρ ^{bi} (g.L ⁻¹)	P (g.L ⁻¹)	m (mol.kg ⁻¹)	ρ _{eau} (g.L ⁻¹)	I _m ^{bi} (mol.kg ⁻¹)	I _m (mol.kg ⁻¹)
HClO ₄	0,50	100,439	1024,3	1029,1	0,51	997,04	1,03	1,03
NaClO ₄	0,50	122,439	1035,45		0,51			

ANNEXE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MAGNETITE

De précédentes études ont montrées que la synthèse de la magnétite pure est complexe et peut mener à la formation de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)^[11]. Or, la présence d'une phase secondaire peut affecter significativement le comportement du matériau comme cela a été mis en évidence dans la littérature^[12]. La magnétite, Fe_3O_4 utilisée au cours de ce travail provient de chez *Alfa Aesar*, le degré de pureté annoncé pour ce composé est supérieur à 99,997 %. Ce matériau commercial qui nécessite tout de même un traitement préliminaire (lavage afin d'éliminer les éventuelles impuretés de surface), a d'ores et déjà été utilisé pour des études menées notamment à EDF^[11-15].

Cette partie est consacrée à l'étude du solide d'un point de vue massif. Le protocole de lavage du substrat y est décrit. Par ailleurs, la caractérisation du solide qui passe par la description de ses caractéristiques structurales mais également par la détermination de sa surface spécifique, son analyse par diffraction des rayons X et l'étude de la dissolution du matériau ayant déjà fait l'objet d'études dans la littérature, un rapide résumé des données recensées sera présenté.

- Structure cristallographique

La magnétite (Fe_3O_4) cristallise dans le système cubique faces centrées dont le paramètre de maille a s'élève à 0,83941 nm. C'est une structure spinelle inverse (Fd3m) ce qui lui confère ses propriétés magnétiques. Dans cette structure, les ions O^{2-} forment un réseau cubique faces centrées, les ions fer divalents occupent $\frac{1}{4}$ des sites octaédriques et les ions fer trivalents se partagent pour moitié dans les sites octaédriques ($\frac{1}{4}$ des sites) et pour moitié dans les sites tétraédriques ($\frac{1}{8}$ des sites)^[16] (

Figure A-2). On peut alors considérer sa formule sous la forme $\text{Fe}^{3+}_{\text{tet}}\text{Fe}^{2+}_{\text{oct}}\text{Fe}^{3+}_{\text{oct}}\text{O}_4$, où « tet » correspond à la coordination tétraédrique par les anions O^{2-} et « oct » correspond à la coordination octaédrique par les anions O^{2-} . Par ailleurs, le faible taux d'occupation des sites et l'interchangeabilité des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sites octaédriques sont à l'origine des propriétés catalytiques de la magnétite^[11,17] qui peuvent jouer un rôle dans les réactions d'oxydo-réductions.

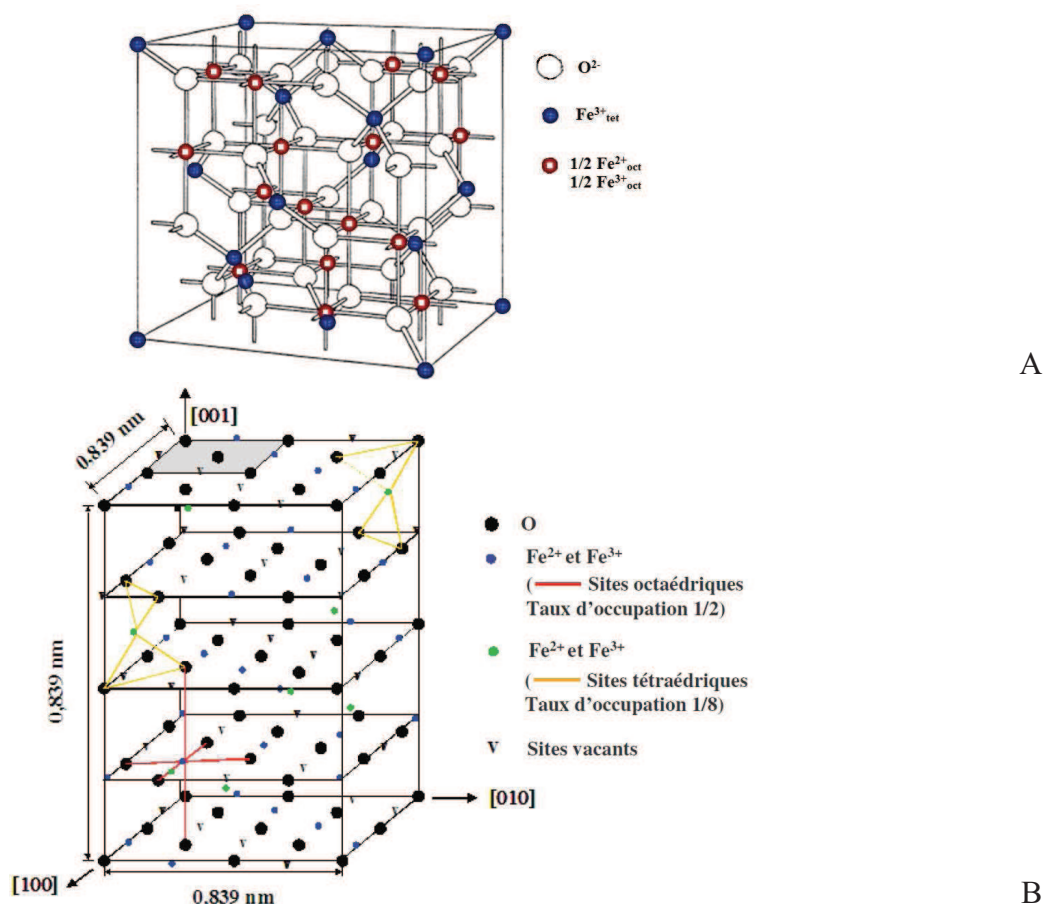


Figure A-2 : Données cristallographiques de la magnétite :
A : Représentation du réseau cubique faces centrées de la magnétite,
B : Présentation des sites cristallographiques occupés par O^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} et les sites vacants ^[11].

- Lavages

La présence d'impureté, même en faible quantité, peut considérablement modifier les propriétés de surface du matériau ^[12]. Aussi, la magnétite a d'abord été lavée. Dans un premier temps, des lavages en milieu basique ont été effectués afin d'éliminer les espèces anioniques puis des lavages en milieu acide ont été réalisés pour éliminer les espèces cationiques. Enfin, la magnétite a subi plusieurs lavages à l'eau milli-Q jusqu'à pH et conductivité constants. Le protocole de lavage suivi est celui décrit par Mansour ^[11].

Pour 20 g de magnétite, deux lavages successifs avec 250 mL de solution d'hydroxyde de potassium à pH = 12 sont effectués sous argon. Le temps de contact de chaque lavage est de 30 minutes. La poudre est séparée de la solution par sédimentation et prélèvement du surnageant. On procède ensuite à deux lavages successifs par 250 ml d'acide chlorhydrique à

pH = 4 en respectant le même temps de contact que précédemment. La dernière étape consiste à laver (environ 10 fois) avec 250 mL d'eau milli-Q jusqu'à pH constant. La poudre est alors récupérée par filtration et séchée dans un dessiccateur sous atmosphère d'argon pendant 24 heures.

Afin de limiter l'oxydation de la magnétite ainsi que la fixation de carbonates à sa surface, le lavage est effectué sous une atmosphère d'argon. Les solutions de KOH et d'HCl, ainsi que l'eau utilisées pour le lavage, subissent un barbotage à l'argon préalablement à leur utilisation.

Le composé ayant été lavé, il est nécessaire d'en vérifier la pureté et de le caractériser.

- Diffraction des rayons X

La présence d'impureté même en faible proportion peut modifier significativement le comportement des ions en solution vis-à-vis du matériau en suspension. Catalette *et al.* ^[12] ont en effet montré que Cs^+ ne se sorbe pas sur la magnétite pure sous les conditions de pH attendues dans les sites de stockage en géologie profonde mais peut être sorbé si la magnétite contient des impuretés comme la silice.

La magnétite a été analysée par diffraction des rayons X à l'aide du même appareil que celui utilisé pour caractériser la monazite (Röntgen; BRUKER AXS - D8 Advance) en utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). L'acquisition du diffractogramme de la magnétite a été réalisée pour des valeurs de 2θ comprises entre 20° et 70° avec un pas de $0,01^\circ$. La base de données JCPDS a été utilisée pour indexer les raies observées par diffraction des rayons X.

Le diffractogramme obtenu lors de l'analyse de la magnétite commerciale est présenté à la Figure A-3. Il a été comparé aux raies du diffractogramme de référence de Fe_3O_4 (Fiche JCPDS n°1-082-1533).

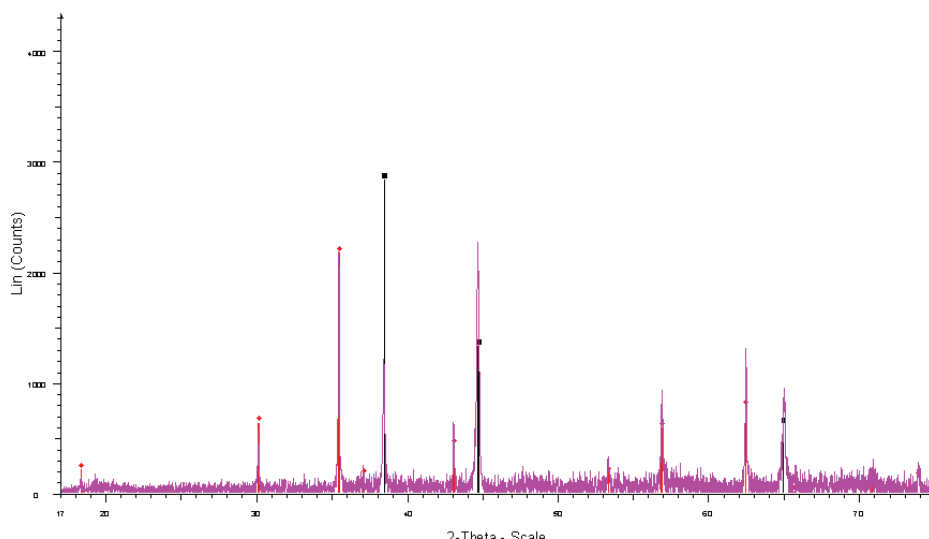


Figure A-3 : Diffractogramme de la poudre de Fe_3O_4 .

Les raies observées aux angles $2\theta = 38,5^\circ$ et $2\theta = 44,8^\circ$ sont attribuées au support en aluminium. L'ensemble des autres raies du diffractogramme obtenu est en accord avec les raies du diffractogramme de référence (fiche JCPDS) de Fe_3O_4 .

Aucune phase secondaire n'a été mise en évidence lors de l'analyse de la poudre commerciale de magnétite utilisée au cours de ce travail.

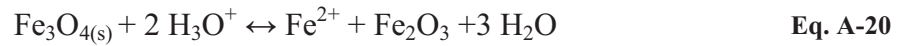
Cependant, C. Mansour^[11] qui a utilisé la même magnétite commerciale a mis en évidence la présence, en faible proportion d'hématite. De plus, cet auteur indique que la diffraction des rayons X ne permet donc pas d'exclure la présence de la phase oxydée (maghémite). La maghémite ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$), qui est un oxyde de même composition que l'hématite ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), ne peut être différenciée de la magnétite par diffraction des rayons X car elle a la même structure que celle-ci. C. Mansour a effectué des analyses complémentaires et a mis en évidence que la quantité d'impuretés (hématite ou maghémite) n'excède pas 5 %.

- Détermination de la surface spécifique

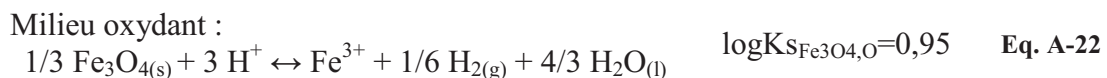
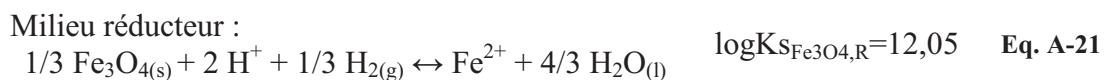
Les données recensées dans la littérature rapportent que la surface spécifique de la magnétite est faible^[18,19]. La magnétite utilisée dans cette étude est un produit commercial provenant de chez *Alfa Aesar*. La surface spécifique de cette même magnétite a déjà été déterminée dans la littérature^[20,21] par BET par absorption de krypton. Ces auteurs rapportant une surface spécifique de $1,68 \pm 0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

- Dissolution

Contrairement à la monazite, la dissolution de la magnétite n'est, selon les conditions opératoires, pas négligeable. Plusieurs auteurs se sont d'ores et déjà intéressés à la dissolution de ce composé ^[11,22-25]. C. Mansour ^[11] rapporte que cet oxyde de fer est susceptible de se dissoudre en milieu acide selon l'équation Eq. A-20.



Cet auteur a étudié la spéciation du fer entre 25°C et 300°C en présence de sulfates pour des concentrations de 10⁻² M et 10⁻⁵ M en milieu KCl. Elle a mis en évidence la dissolution de la magnétite en hématite et Fe²⁺ pour des pH inférieurs à 6 unités et sa stabilité au delà de pH = 6 à 25°C et a également montré que pour des températures beaucoup plus élevées (300°C), la magnétite est l'espèce la plus stable et prépondérante quel que soit le pH lorsque la concentration en sulfates s'élève à 10⁻⁵ M. Pour des concentrations plus élevées en sulfates (10⁻² M) et à 25°C, la magnétite se dissout en hématite et Fe²⁺ pour des pH inférieurs à 5,2 et au delà de pH = 5,2, la magnétite est totalement dissoute et le fer précipite sous la forme de pyrite et de l'hématite, l'hématite devenant l'espèce prépondérante. A 300°C, pour des concentrations en sulfates de 10⁻² M, la magnétite prédomine pour des pH supérieurs à 3,5 unités et qu'en dessous de ce pH de la pyrite (faible proportion) et de l'hématite sont formées. J. Chivot ^[25] a quant à lui calculé les produits de solubilité de la magnétite à 25°C en milieu réducteur et en milieu oxydant (Equations Eq. A-21 et Eq. A-22 respectivement) à partir de données thermodynamiques issues de la littérature.



Les données recensées dans la littérature montrent que la dissolution de la magnétite doit être étudiée en fonction du milieu, du pH et de la température. Aussi, une étude complète de la dissolution de la magnétite en fonction du pH, de la température et du milieu devra être réalisée afin de déterminer tous les processus intervenant lors de la mise en contact de la magnétite et de la solution contenant l'uranyle.

Bibliographie

- 1 Notice technique : **Setaram** instrumentation, “C 80 - Vessels”.
- 2 **Stokes** R.H., “Activity coefficient in electrolyte solutions”, in Pytkowicz R.M. CRC Press, Boca Raton, **1979**.
- 3 **Riglet** C., “Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate”, *Thèse de l'Université Paris 6*, Soutenue en **1989**.
- 4 **Grenthe** I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C. and Wanner H., “Chemical thermodynamics of uranium”, *Elsevier, OCDE*, Paris, **1992**.
- 5 **Giffaut** E., “Influence des ions chlorure sur la chimie des actinides. Effets de la radiolyse et de la température”, *Thèse de l'Université Paris XI Orsay*, Soutenue en **1994**.
- 6 **Söhnel** O. and Novotny P., “Densities of aqueous solutions of inorganic substances”, *Elsevier*, Amsterdam, **1985**.
- 7 **Sorel** C.; Moisy P.; Dinh B. and Blanc P, Atalante 2004, 21-24 Juin **2004**, Nîmes.
- 8 **Stokes** R.H. and Robinson R.A., “Interactions in Aqueous Nonelectrolyte Solutions. I. Solute Solvent Equilibria”, *Journal of Physical Chemistry*, **1966**, 70, pp 2126.
- 9 **Mendes** M., “Complexation du protactinium(V) par les acides oxalique et diéthylènetriaminepentaacétique”, *Thèse de l'Université Paris Sud 11*, Soutenue en **2010**.
- 10 **Lobo** V.M.M., “Handbook of electrolyte solutions”, *Elsevier*, Amsterdam, **1989**.
- 11 **Mansour** C., “Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression”, *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie, Spécialité Chimie analytique*, Soutenue en **2007**.
- 12 **Catalette** H., Dumonceau J. and Ollar P., “Sorption of cesium, barium and europium on magnetite”, *Journal of Contaminant Hydrology*, **1998**, 35, pp 151-159.
- 13 **Barale** M., “Etude du comportement des particules colloïdales dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression”, *thèse de l'université Paris 6*, Soutenue en **2006**.

-
- 14 **Mansour** C., Lefèvre G., Pavageau E.M., Catalette H., Fédoroff M. and Zanna S., “Sorption of sulfate ions onto magnetite”, *Journal of Colloid and Interface Science* , **2009**, 331, pp 77-82.
- 15 **Barale** M., Mansour C., Carrette F., Pavageau E. M., Catalette H., Lefèvre G., Fedoroff M. and Cote G., “Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR primary water circuits from 5 to 320°C”, *Journal of Nuclear Materials*, **2008**, 381, pp 302-308.
- 16 **Jolivet** J-P., “De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes”, *InterEditions et CNRS Editions*, **1994**.
- 17 **Lund** C. R. F., Kubsh J. E. and Dumesic J. A., “Water gas shift over magnetitebased catalysts. Nature of active sites for adsorption and catalysis”, *Solid State Chemistry in Catalysis, Journal of the American Chemical Society*, **1985**, 19, pp 313-338.
- 18 **Catalette** H., “Sorption de cations d'intérêt nucléaire à la surface de produits de corrosion”, *Thèse de l'Université Paris XI, Orsay*, Soutenue en **2004**.
- 19 **Wesolowski** D.J., Machesky M.L., Palmer D.A. and Anovitz L.M., “Magnetite surface charge studies to 290°C from in situ pH titration”, *Chemical Geology*, **2000**, 167, pp 193-229.
- 20 **Mansour** C., Lefèvre G., Pavageau E.M., Catalette H., Fédoroff M. and Zanna S., “Sorption of sulfate ions onto magnetite”, *Journal of Colloid and Interface Science* , **2009**, 331, pp 77-82.
- 21 **Barale** M., Mansour C., Carrette F., Pavageau E. M., Catalette H., Lefèvre G., Fedoroff M. and Cote G., “Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR primary water circuits from 5 to 320°C”, *Journal of Nuclear Materials*, **2008**, 381, pp 302-308.
- 22 **Sweeton** F.H. and Baes C.F., “The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, **1970**, 2 pp 479-500.
- 23 **Ziennak** S.E., Jones M.E. and Combs K.E.S., “Magnetite solubility and phase stability in alkaline media at elevated temperatures”, *Journal of Solution Chemistry*, **1995**, 24, pp 837-877.

24 **Tremaine** P.R. and Leblanc J. C., “The solubility of magnetite and hydrolysis and oxidation of Fe^{2+} in water to 300°C ”. *Journal of Solution Chemistry*, **1980**, 9, pp 415-442.

25 **Chivot** J., “Thermodynamique des produits de corrosion, Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température”, *Collection Sciences & Techniques*, Andra - 236 - Février **2004** - ISBN 2-9510108-6-9 - ISSN : 1629-7237 - Conception & réalisation graphique : V. Grégoire.

Etude thermodynamique de la sorption de l'uranyle sur la monazite et la magnétite

Résumé :

Les phénomènes d'adsorption interviennent dans les processus géochimiques gouvernant ainsi le transport des contaminants. Par ailleurs, les variations de température sont susceptibles d'influencer significativement leur comportement vis-à-vis de la surface des minéraux. Aussi, l'influence de la température sur la sorption doit être étudiée afin de mieux appréhender le devenir des éléments dans l'environnement. Dans cette optique, l'interaction entre un ion modèle, l'uranyle et deux minéraux a été étudiée. Dans un premier temps, un composé méthodologique, la monazite, a été choisi afin de déterminer la démarche à suivre pour étudier l'influence de la température sur la sorption de l'uranyle dans trois milieux plus ou moins complexants. Puis, des tests préliminaires ont été réalisés pour étudier la sorption de l'uranyle sur un composé d'intérêt industriel, la magnétite, en appliquant la démarche mise en place. Le solide a d'abord été caractérisé d'un point de vue massif puis les caractéristiques acido-basiques de sa mise en suspension dans les trois électrolytes (NaClO_4 , NaNO_3 et Na_2SO_4) ont été étudiées en fonction de la température. Les constantes d'équilibre associées aux réactions de déprotonation des sites de surface ont été déterminées entre 25°C et 95°C par modélisation de courbes de titrages potentiométriques. Les simulations ont été effectuées en limitant au maximum le nombre de degrés de liberté du système. Le modèle 1-pK a donc été préféré au modèle 2-pK en raison du nombre de paramètres ajustables plus limité dans ce modèle. Des contraintes expérimentales telles que le pH de point de charge nulle ou les enthalpies déterminées par mesure directe des chaleurs associées par microcalorimétrie de mélange ont été imposées pour déterminer les constantes d'équilibre acido-basiques. La sorption de l'uranyle en fonction du pH sur le même intervalle de température a été étudiée en alliant l'acquisition de données macroscopiques telles que les sauts de sorption et la spéciation en solution à une étude structurale menée par analyse par spectrofluorimétrie laser permettant l'identification des espèces sorbées. La simulation des sauts de sorption permettant d'accéder aux constantes associées aux réactions de sorption a été réalisée en imposant les caractéristiques acido-basiques préalablement déterminées. Des mesures directes, par microcalorimétrie de mélange, des chaleurs mises en jeu lors de la sorption de l'uranyle ont permis de tester la validité de la loi de Van't Hoff sur ce phénomène. La même démarche a été suivie pour étudier l'influence de la température sur la sorption de l'uranyle sur la magnétite en milieu NaClO_4 et NaNO_3 . Cependant, l'étude structurale par spectrofluorimétrie laser n'a pu être réalisée en raison de la coloration noire de la magnétite.

Thermodynamical study of uranyl sorption onto lanthanum monophosphate (LaPO_4) and magnetite (Fe_3O_4)

The migration of radiotoxic elements in the geosphere is mainly regulated by chemical parameters which control the partitioning of the elements between mineral phases and aqueous solutions. Variation in temperature may affect the retention properties of a mineral surface and requires a careful investigation in order to understand the radionuclides behavior in the geosphere. In this way, the interaction mechanisms between uranium(VI) and two minerals (LaPO_4 and Fe_3O_4) have been studied. In a first step, the monazite (LaPO_4) has been chosen as methodological solid in order to clearly define all the different stages needed to completely characterize the influence of temperature on the sorption phenomena. To reach that goal, three media, more or less complexants towards aqueous uranyl and the mineral surface, have been considered. Physico-chemical as well as surface acid-base properties of the solid surface have been studied by considering three electrolytes (NaClO_4 , NaNO_3 and Na_2SO_4) and temperatures ranged from 25°C to 95°C. The point of zero charge has been found to be identical for perchlorate and nitrate media ($\text{pH}_{\text{PZC}}=2.1$) but it was found to be one pK unit higher for the sulfate medium indicating a sorption of the background electrolyte ions. The reaction heats associated to the hydration of the solid have been measured by using microcalorimetry and the nature of the reactive surface sites has been determined by carrying out Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). On the basis of these experimental constraints, the titration curves obtained for the monazite suspensions were fitted by using the Constant Capacitance Model and the 1-pK model was preferred to characterize the surface charge evolution, due to the limited number of adjustable parameters. The surface protonation constants being determined, the behavior of U(VI) towards the monazite surface in the three electrolytes has been investigated. On the basis of both U(VI) speciation in solution and the results of a structural study carrying out by using TRLFS together with calorimetric measurements, the sorption edges have been modeled and the corresponding sorption constants determined. Since these values take into account a wide number of experimental results (both structural and thermodynamical ones) they appear to be accurate and could be extrapolated more confidently to other physico-chemical conditions. The experimental approach being validated with the methodological solid, preliminary tests have been carried out to study uranyl sorption onto a second substrate, the magnetite, more relevant than monazite in the field of radionuclides migration in the geosphere.

